FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

134. BAND

ERSTES HEFT

MIT 9 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1951

Z.anal. Chem.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“

erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 68.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440

Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41—45 Neal Street, London W. C. 2

Band 134 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 1.

Orginalabhandlungen.

Seite

Mattner, J., und **R. Mattner,** Die Bestimmung des Natriumperoxyds und einiger anderer Peroxydverbindungen. Mit 1 Textabbildung 1

Brauer, G., und **H. Renner,** Über den Nachweis von Arsen in Germaniumdioxyd 9

Dewald, W., und **H. Schmidt,** Beiträge zur analytischen Bestimmung der verschiedenen Phosphate nebeneinander. I. Mit 1 Textabbildung 17

Erdey, L., A. Bodor und **H. Buzás,** Ascorbinometrische Jodat- und Jodidbestimmung. Mit 3 Textabbildungen 22

Weber, E., Beitrag zum Nachweis von Gammexan neben DDT in Schädlingsbekämpfungsmitteln. Mit 1 Textabbildung 32

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

134. BAND

MIT 56 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1951/52

Die Zeitschrift für Analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird.
Printed in Germany.

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH.

Inhalt des 134. Bandes.

Originalabhandlungen.

Seite

Ballezo, H., Steigerung der Genauigkeit in der Maßanalyse bei Verwendung ganz verdünnter Lösungen durch: Nacheichung, Faktornormung, Doppeltitration. Mit 2 Textabbildungen 321

Bode, H., Die Bestimmung des Tellurs und seine Trennung von Selen mittels Tetraphenylarsoniumchlorid 100

Brauer, G., und **H. Renner**, Über den Nachweis von Arsen in Germaniumdioxyd 9

Dewald, W., und **H. Schmidt**, Beiträge zur analytischen Bestimmung der verschiedenen Phosphate nebeneinander. I. Mit 1 Textabbildung . . . 17

Dewald, W., und **H. Schmidt**, Beiträge zur analytischen Bestimmung der verschiedenen Phosphate nebeneinander. II. Die Bestimmung von Pyrophosphat und hochpolymerem Metaphosphat nebeneinander . . . 86

Dewald, W., und **H. Schmidt**, Beiträge zur analytischen Bestimmung der verschiedenen Phosphate nebeneinander III. 245

Effenberger, E., Beschreibung einer Methode zur quantitativen Bestimmung der oxydierend wirkenden Beimengungen der Luft. Mit 1 Textabbildung 106

Elsermann, E., und **G. Wunderlich**, Zur jodometrischen Sulfattitration . . 96

Erdey, L., und **A. Bodor**, Colorimetrische Mikrobestimmung des Germaniums. Mit 5 Textabbildungen 81

Erdey, L., A. Bodor und **H. Buzás**, Ascorbinometrische Bromatbestimmung 412

Erdey, L., A. Bodor und **H. Buzás**, Ascorbinometrische Jodat- und Jodidbestimmung. Mit 3 Textabbildungen. 22

Frey, H. E., Empfindlicher Nachweis von Tetramethylthiuramdisulfid in Gummimischungen 273

Frey, H. E., Über die Bestimmung der einzelnen mineralischen Füllstoffe in Gummimischungen. Mit 1 Textabbildung 352

Hansen, A., Bestimmung von Gesamtchrom in Abwässern 427

Lepper, W., Stickstoffverluste beim Aufschließen unter Anwendung von „Selenreaktionsgemisch nach F. M. Wieninger“ 248

Mattner, J., und **R. Mattner**, Die Bestimmung des Natriumperoxyds und einiger anderer Peroxydverbindungen. Mit 1 Textabbildung 1

Nowotny, H., W. Thury und **H. Landerl**, Die Bestimmung von Silicium in Reinaluminium mittels elektrischer Leitfähigkeitsmessung. Mit 2 Textabbildungen 241

Perkow, W., Zur Bestimmung von Dichlordiphenyltrichloräthan und Hexachlorcyclohexan in Gemischen beider Stoffe. Mit 1 Textabbildung . . 267

Pfeil, E., und **G. Schroth**, Mercurimetrische Formaldehydbestimmung . . 333

Pohl, H., Die photometrische Bestimmung geringer Arsengehalte von Blei und seinen Legierungen. Mit 3 Textabbildungen 177

Scharrer, K., und **H. Fast**, Zur Methodik der Untersuchung von Pflanzennährstoffen in Niederschlagswässern 109

Schleicher, A., Katalyse und Induktion bei Redox-Titrationen. Mit 1 Textabbildung 419

Schleicher, A., Verfahrenswerte analytischer Methoden. Mit 2 Textabbildungen 192

Seite

Schöniger, W., H. Lieb und **K. Gaßner,** Die mikroanalytische Bestimmung der Carbonylgruppe 188

Schormüller, J., und **J. Walter,** Untersuchungen zur chemischen Bestimmung von Threonin und Serin. Mit 1 Textabbildung 337

Schulek, E., J. Laszlovszky, L. G. Molnár und **E. Zapp,** Neue Verfahren zur jodometrischen Bromidbestimmung über Bromcyan. Mit 2 Textabbildungen 161

Täufel, K., H. Iwainsky u. **R. Reiss,** Bemerkung zur quantitativen Bestimmung von Sacchariden nach ihrer papierchromatographischen Trennung 335

Täufel, K., und **R. Reiss,** Analytische und chromatographische Studien an Mono- und Oligosacchariden. Mit 1 Textabbildung. 252

Weber, E., Beitrag zum Nachweis von Gammexan neben DDT in Schädlingsbekämpfungsmitteln. Mit 1 Textabbildung 32

Winter, E., Bestimmung von Ascorbinsäure neben Eisen. Mit 2 Textabbildungen 401

Zahn, H., und **A. Würz,** Zur quantitativen Bestimmung von Phenolen mit 2,4-Dinitrofluorbenzol 183

Berichte über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Anwendbarkeit von Thioacetamid als Fällungsreagens in der quantitativen Analyse (H. Flaschka und H. Jakobljevich) 36

Disubstituierte Dithiocarbamate als Fällungsreagenzien für Metalle (K. Gleu und R. Schwab) 37

Coulometrische Titrationen (R. A. Brown und E. H. Swift; W. J. Ramsey, P. S. Farrington und E. H. Swift; D. J. Meier, R. J. Myers und E. H. Swift; W. N. Carson jr.; P. S. Farrington und E. H. Swift; W. D. Cooke und N. H. Furman) 38

Infrarot-Spektroskopie (J. D. Stroupe; H. Boer und J. A. Goedkoop; O. E. Knapp, H. S. Moe und R. B. Bernstein; W. E. Armstrong; A. B. Densham und G. Gouch; J. Lecomte; J. Lecomte; P. Lambert und J. Lecomte; O. D. Schreve, M. R. Heether, H. B. Knight und D. Swern; J. L. Hales) 114

Ramanspektren von 119 verschiedenen Verbindungen (W. G. Braun, D. F. Spooner und M. R. Fenske; M. R. Fenske, W. G. Braun, R. V. Wiegand, D. Quiggle, R. H. McCormick und D. H. Rank) 116

Gruppen-Trennungsmethoden der qualitativen Analyse (F. R. M. McDonnell und C. L. Wilson; Dobbins, Mackham, Edwards und Gilreath; Wenger, Duckert und Ankadji; Rane und Konlaish; Khoroshkin; Brockmann; de Cuto; Zelada; West und Smith; H. El-Badry, F. R. M. McDonnell und C. L. Wilson; R. Belcher und F. Burton; R. Belcher und C. L. Wilson) 116

Qualitativer Analysengang (F. Burriel-Martí und E. Fernández-Caldas) . . 117

4,4′-Bis(dimethylamino)-thiobenzophenon (B. Gehauf und J. Goldenson) . 118

Anwendung von Diantipyrylmethan in der anorganischen Analyse (V. P. Živopiscev). 118

Neue Bestimmungs- und Trennungsverfahren mit Ammoniumbenzoat (A. Jewsbury und G. H. Osborn) 119

Anwendung organischer Komplexbildner zur Trennung und Bestimmung von Metallen mit Hilfe von Ausschüttelungsreaktionen (E. Abrahamczik) 120

Methoden zur Abscheidung von analysenreinen Niederschlägen (V. N. Njegovan). 120

Seite

Messung der Wasserstoffionen-Konzentration (D. J. Stock und C. W. Davies) 120

Sonderfälle von Salzfehlern bei colorimetrischen p_H-Bestimmungen (V. J. Kuznecov) 121

Puffer für Messungen von hohen p_H-Werten (W. M. Tuddenham und D. H. Anderson) 121

Standardisation der Maßlösungen 121

Übereinstimmung der Ergebnisse bei der Einstellung von 0,1 n Flüssigkeiten (E. Kahane und St. Korach) 122

Reversibler Indicator für die Titration von Arsenit mit Hypochlorit (R. Belcher) 122

Reversibler Indicator bei Titrationen mit Kaliumjodat (R. Belcher und S. J. Clark) 122

Säureviolett 4 Bl (O. E. Sass und F. Bertram) 122

Wirkungsweise von Adsorptionsindicatoren (E. Schulek und E. Pungor) . . 123

Titration von starken und schwachen organischen Basen (J. S. Fritz; J. Carlton) 123

Bestimmung der freien Säure in einigen Salzlösungen (L. M. Orlowa) . . . 123

Bromometrische Titrationsmethoden (J. D'Ans und J. Mattner) 124

Bestimmung des Äquivalenzpunktes bei potentiometrischen Titrationen (G. Gran) 124

Titrationscoulometer mit Vanadium(IV)-salzlösung als Elektrolyt (V. S. Syrokomskij und T. I. Nazarova) 125

Neue Substanz als Ionenreduktor (B. Helger) 126

Kalibrierung von Mikrobüretten und Mikroinjektionspipetten (J. B. Buck, M. L. Keister und M. R. Zelle) 127

Methode, Radiokohlenstoff ^{14}C quantitativ im Gaszählrohr zu messen (M. L. Eidinoff) 127

Bestimmung von Gefrier- und Schmelzpunkten (A. R. Glasgow, N. C. Krouskop und F. D. Rossini) 127

Instrument zur Elektrolyse mit kontrolliertem Potential (R. W. Lamphere; S. E. Q. Ashley) 128

Potentiostat (J. J. Lingane) 128

Einfaches photoelektrisches Colorimeter (F. J. A. Dechering) 128

Analyse von flüssigen Mehrstoffgemischen mittels eines Differentialabsorptiometers (W. M. Čulanowskij; W. M. Ćulanowskij, A. F. Adrianow und B. I. Rubinowitsch) 129

Neuartige Mikrowaage (I. Feuer) 129

Probierwaage (F. W. Thompson; W. M. Thornton jr.) 129

Manostaten auf dem Prinzip des Cartesianischen Tauchers (R. Gilmont) . . 130

Literatur (U. Hofmann und W. Rüdorff) 198

Bestimmung funktioneller Gruppen mit Lithiumaluminiumhydrid (C. J. Lintner, R. H. Schleif und T. Higuchi; T. Higuchi) 198

Trennung und Analyse von mehrkernigen Verbindungen durch Gegenstromverteilung (C. Golumbic; C. C. Craig und O. Post) 199

Mikro-Reduktorbürette (H. Flaschka). Mit 1 Textabbildung 199

Praktische Füllvorrichtungen für Pipetten und Büretten (F. L. Hahn). Mit 4 Textabbildungen 200

Literatur (G. Hägg; W. G. Berl; E. Brennecke, I. Fajans, N. H. Furman, R. Lang und H. Stamm; H. Hecht; H. Grubitsch; G. Brauer; F. Friedrichs; E. Wiberg; F. Halla; K. Schäfer) 361

Seite
Literatur (A. Mittasch; R. Willstätter) 429
Colorimetrische Methode zur quantitativen Analyse binärer Legierungen (A. Boettcher und E. Hellwig). Mit 1 Abbildung. 430
Bestimmung der chemischen Reinheit (I. W. Hughes und G. T. Young) . . 431
Gasbrenner für hohe Temperaturen (V. A. Aluise). Mit 1 Abbildung. . . . 431

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Vanadium (Ph. W. West und L. J. Conrad; R. H. Gale und E. Mosher; J. Fidler) 39
Uran (R. Rasin-Streden; F. E. Korkisch und O. Rigele; F. Hecht und F. Korkisch; F. Hecht und A. Grünwald; F. Hecht und M. Gerhold; E. Kroupa) 41
Mangan (V. Hovorka und Z. Holzbecher; A. Travers; M. Jean; F. Hecht und A. Gottlieb; A. Gottlieb und F. Hecht) 45
Rhenium (Cl. Duval; N. S. Poluektov; S. Tribalat) 47
Eisen (F. R. Bradbury und G. E. Edwards; R. Flaschka, E. Bishop und A. B. Crawford; G. G. Rao und J. V. S. Ramanjaneyulu; H. Flaschka; M. Cefola, W. S. Andrus, Br. R. Miccioli und L. K. Yanowski; H. H. Willard und J. L. Sheldon; E. B. Sandell und Ph. F. Cummings). Mit 1 Textabbildung 47
Kobalt, Nickel (J. T. Yardley; A. J. Hall und R. S. Young; R. S. Young, E. F. Pinkney und R. Dick; L. C. W. Baker und Th. P. McCutcheon; T. C. J. Ovenston und C. A. Parker; M. N. Čepik; R. E. Kitson; S. Peltier, Th. Duval und Cl. Duval; W. C. Johnson und M. Simmons; J. M. Korenman; D. Gramacho; T. A. Thomson; H. J. Feinstein; R. C. Voter, C. V. Banks und H. Diehl; M. Hooreman; L. Silverman und H. K. Lembersky; R. C. Voter und Ch. V. Banks; R. W. van der Haar, R. C. Voter und Ch. V. Banks; Reed, Banks und Diehl). 50
Bestimmung von Wasserstoff (L. P. Pepkowitz und E. R. Proud). 130
Modifikation des Apparates von Th. Zerewitinoff zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffs (M. Orchin und I. Wender). Mit 1 Textabbildung 130
Bestimmung von Deuterium in Wasser (M. Orchin, I. Wender und R. A. Friedel) 131
Bestimmung von Krypton in kleinen Konzentrationen (V. G. Fastovsky) . 132
Rückgewinnung des Uranylacetats (E. Bonnier) 132
Bestimmung von freien Alkalimetallen in Organosolen (F. J. Lauer) . . . 132
Zusammensetzung des Kalium-Natriumsalzes der Hexanitrito-kobalt(III)-säure (D. Bourdon) 132
Modifikation der Hexanitritokobalt(III)-Methode zur absorptiometrischen Bestimmung von Kalium (T. C. J. Ovenston und C. A. Parker) 133
Zink (W. E. Morrell; J. T. Dobbins und J. H. Norman; E. R. Caley, L. Gordon und G. A. Simmons jr.; L. Gordon und E. R. Caley; P. J. Elving und J. C. Lamkin) 133
Amperometrische Titration von Zink und Indium (E. L. Nimer, R. E. Hamm und A. L. Lee) 134
Cadmium (V. Hovorka und Z. Holzbecher; F. P. Dwyer und N. A. Gibson; J. Amiel und M. Nortz; S. D. Silver, T. W. Kethely und H. A. Kriete; W. Hiltner und W. Grundmann) 135
Beitrag zur Bestimmung kleinster Cadmium-, Wismut-, Eisen-, Blei- und Zinn-Gehalte (G. Geuer) 137
Quecksilber (M. Kuraš und E. Ružička; F. Burriel-Martí und F. Lucena-Conde; C. W. Zuehlke und A. E. Ballard; A. E. Ballard und C. D. W. Thornton; S. I. Gusev) 138
Bestimmung von Gallium und Thallium(III) (Th. Moeller und A. J. Cohen) 139

Seite

Bestimmung sehr geringer Mengen Gallium neben viel Aluminium (Th. Moeller und A. J. Cohen) 140

Bestimmung von Cer (A. J. Freedman und D. M. Hume) 140

Bestimmung der seltenen Erden Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Thulium und Ytterbium (T. Moeller und I. C. Brantley; C. I. Rodden) 141

Extraktion der dreiwertigen seltenen Erden als Komplexverbindungen mit 5,7-Dichlor-8-Oxychinolin (Th. Moeller und D. E. Jackson) 142

Kieselsäure (F. Feigl und P. Krumholz; E. van Dalen und G. de Vries; M. E. Bonnier; H. W. Knudsen, C. Juday und V. M. Meloche; J. Huré und Th. Ortis) 143

Abscheidung von Germanium (H. Holness; G. R. Davies und G. Morgan) . 144

Blei (Th. Dupuis; G. Norwitz; L. Fiori) 145

Potentiometrische Bestimmung von Titan und Molybdän sowie von Titan und Vanadin (A. Ríus-Miró und C. A. Díaz-Flores) 145

Thoriumtrennung von den Ceriterden (B. R. Lakshmana Rao und Bh. S. V. Raghava Rao; A. C. Neish; D. S. N. Murthy und Bh. S. V. Raghava Rao; M. Venkataramaniah und Bh. S. V. Raghava Rao; H. S. Miner; A. C. Neish) 146

Gravimetrische Bestimmung von Phosphorsäure durch Fällung als Ammoniumphosphormolybdat (M. Frey; Woy) 148

Colorimetrische Bestimmung von anorganisch gebundenem Phosphor (J. B. Martin und D. M. Doty; I. Berenblum und E. Chain; W. A. Pons und J. D. Guthrie) 148

Fällung von Benzidinsulfat (R. B. Fischer und R. S. Sprague) 149

Leitfähigkeitstitration kleiner Mengen Sulfat mit Benzidinchloridlösung (R. B. Fischer und Wei Kuan Chen) 149

Selen und Tellur (G. Norwitz) 150

Bestimmung von Selenaten (H. Bassett) 150

Kupfer (J. Hoste; Breckenridge, Lewis und Quick; G. A. Bottomley; G. Norwitz; G. Norwitz; G. Norwitz; J. T. Stock; Majumdar; J. R. Gilbreath und H. M. Haendler; P. Karsten, S. C. Rademaker und J. J. Walraven; T. C. J. Ovenston und C. A. Parker; L. J. Butler und H. O. Allen; D. L. Drabbin; V. Šedivec und V. Vašák; V. A. Gordieyeff; H. Ley und O. Erler; E. A. Kocsis und R. Horvai; R. Horvai) 201

Silber (G. Norwitz; K. Süpfle und R. Werner; M. B. Schtschigol; P. E. Wenger, D. Monnier und F. Jaccard; P. E. Wenger, D. Monnier und Z. Besso; J. A. Allen und D. G. Holloway) 206

Gold (W. A. Hynes, L. K. Yanowski und J. E. Ransford; Ph. W. West und J. K. Carlton; L. S. Malowan; F. Hecht und G. Lamac-Brunner; L. Ebert und A. Dirscherl; R. S. Young) 208

Bestimmung von Beryllium (R. Přibil und J. Kucharský) 211

Magnesium und Erdalkalimetalle (J. F. Corwin, A. P. Dresel und G. E. Osuch; H. Triché; F. Burriel-Martí und S. Arribas Jimeno; C. C. Washbrook; A. Bolliger; R. S. Epton; J. D. Betz und C. A. Noll; J. J. Connors; Diehl, Harvey, C. A. Goetz und C. Hach; A. E. Willson; F. L. Hahn; C. Sampietro und I. Invernizzi; Ph. J. Elving und R. E. van Atta) . . 212

Carbonat (R. B. Hahn und R. Mullins; C. J. van Nieuwenburg und L. A. Hegge; H. A. J. Pieters; J. Dallemagne; S. Larsen; S. Jensen; P. B. Rehberg). Mit 2 Textabbildungen 216

Zirkonium (G. Gavioli und E. Traldi; M. Venkataramaniah und Bh. S. V. Raghava Rao; F. J. Metzger; W. R. Schoeller; A. Purushottam und Bh. S. Raghava Rao) 218

Arsendestillation als $AsCl_3$ (L. Bertiaux; L. Bertiaux). Mit 1 Textabbildung 220

Seite

Arsenatbestimmung als Zirkoniumarsenat (M. Jean) 221
Antimon (Ph. W. West und L. J. Conrad; V. N. Njegovan) 221
Bestimmung von Zinn und Antimon nebeneinander (P. N. Kovalenko und N. A. Lektovskaja) 222
Bestimmung von Antimon und Wismut (T. Sudo und K. Hayase; H. B. Bull, J. W. Hahn und V. H. Baptist; J. Block) 222
Elektrolytische Bestimmung von Wismut (G. Norwitz; F. C. Kuy-Jones) . 222
Literatur (W. Fresenius und G. Jander; J. H. Simons) 432
Methode zur Bestimmung kleinster Mengen von Aziden (H. Lees) 434
Titrimetrische Bestimmung von Nitrat (Z. G. Szabó und L. Bartha) . . . 434
Bestimmungsmethoden des Gehaltes von Hypochloritlaugen (A. Lassieur und D. Jouslin) 434
Bestimmung des Gehaltes an Kaliumferrat (J. M. Schreyer, G. W. Thompson und L. T. Ockerman). 435

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Literatur (O. Diels; Holleman-Richter; R. Belcher und A. L. Godbert; W. Utermark; J. Timmermans) 365
Literatur (P. Karrer; E. Waldschmidt-Leitz). 435

1. Elementaranalyse.

Geräte für die mikrochemische Elementaranalyse (Al Steyermark, H. K. Alber, V. A. Aluise, E. W. D. Huffman, J. A. Kuck, J. J. Moran und C. O. Willits) 367
Oxydative Zersetzung organischer Substanzen (F. Feigl und A. Schaeffer) 367
Kohlenstoff und Wasserstoff (R. Belcher und G. Ingram; R. Belcher und C. E. Spooner; R. Belcher und G. Ingram; R. Belcher; G. Kainz). Mit 1 Textabbildung 367
Sauerstoff (H. W. Deinum und A. Schouten; C. E. Spooner; Ch. C. Harris, D. M. Smith und J. Mitchell jr.; W. W. Walton, F. W. McCulloch und W. H. Smith; A. O. Maylott und J. B. Lewis). 369
Stickstoff (G. Mangeney; W. Levy und M. Sapir; E. Möhlau; A. A. Mazo). Mit 1 Textabbildung. 370
Aufschlußverfahren mit Natriumperoxyd (B. Wurzschmitt) 372
Schwefel (A. D. Kirshenbaum und A. V. Große; G. Bußmann R. N. Walter; O. E. Sundberg und G. L. Royer; R. E. Holeton und A. L. Linch). Mit 2 Textabbildungen 372
Halogen (R. Levy; P. Bellamy; A. K. Ruženceva und W. W. Kolpakova; H. W. Safford und G. L. Stragand; L. M. White und G. E. Secor; L. M. White und M. D. Kilpatrick; G. Kainz; K. Bürger; H. Ballczo; H. S. Clark). Mit 1 Textabbildung 375
Bestimmung kleiner Osmiummengen in organischen Verbindungen (E. P. Dwyer und N. A. Gibson) 379

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Colorimetrische Bestimmung von Äthylalkohol (M. B. Williams und H. D. Reese) 223
Nachweis von Isopropylalkohol (H. Auterhoff) 223
Anwendungsbereich der Formaldehyd-Mikrobestimmung mit Chromotropsäure (C. E. Bricker und W. A. Vail). 224
Bestimmung von Spuren von Carbonylverbindungen (G. R. Lappin und L. C. Clark) 224

Seite

Eignung der Hydroxylaminzahl zur Kennzeichnung einfacher und komplexer Ketone (A. M. Trozzolo und E. Lieber) 225

Bestimmung von α, β-ungesättigten Fettsäuren (P. Savary; P. Savary; R. Tulus; F. P. Mazza) 225

Nachweis von Carbonsäureestern als Hydroxamsäure (R. E. Buckles und Ch. J. Thelen; P. D. Watson; E. F. Wesp und W. R. Brode) 226

Bestimmung langkettiger Hydroxamsäuren (E. T. Roe und D. Swern) . . . 227

Fluorometrische Bestimmung von Methylglyoxal (J. Thornton und J. C. Speck jr.; J. C. Speck; E. Simon und C. Neuberg) 227

Bestimmung von Acetol (A. A. Forist und J. C. Speck jr.; O. Baudisch; O. Baudisch und H. J. Deuel) 228

Halbquantitative Farbreaktion auf Milchsäure (R. A. McAllister) 229

Photometrische Bestimmung von Oxalsäure (R. S. Pereira) 229

Kupferverfahren zur Bestimmung der Aminosäuren (W. A. Schroeder, L. M. Kay und R. S. Mills; C. G. Pope und M. F. Stevens; G. Wernimont und F. J. Hopkinson) 229

Colorimetrische Bestimmung von o- und m-Dioxybenzolen (H. H. Willard und A. L. Wooten) 230

Bestimmung von Acetophenon in Gegenwart von Aceton (V. I. Tichonowa) 231

Untersuchung der Mohlerschen Reaktion (L. Rosenthaler und L. Capuano; J. Deshusses) 231

Bestimmung komplexer Phthalsäureester (D. N. Vaskovic) 231

Quantitative Bestimmung aromatischer Nitrogruppen mittels Zinn (C. E. Vanderzee und W. F. Edgell) 232

Endständige Bromdinitromethylgruppe in organischen Verbindungen (K. Klager) 232

Bestimmung primärer, sekundärer und tertiärer aromatischer Amine (S. Siggia, J. Gordon Hanna und I. R. Kervenski) 233

Bestimmung von Oxin (Th. Dupuis) 234

Mikroskopische Identifizierung von organischen Verbindungen (J. Mitchell jr.) 436

Bestimmung von Äthylenoxyd (S. A. Miller und N. E. Williams) 436

Schnellbestimmung von Acetaldehyd (P. Kirjakka und P. Piha; C. L. Lindeken) 437

Anwendung der Jodoformreaktion in der Analyse einiger organischer Verbindungen (V. S. Esafov und N. M. Stafeeva) 437

Colorimetrische Bestimmungsmethode der Pikrinsäure (R. Stöhr und F. Scheibl) 438

Analyse der Systeme Milchsäure-Methyllactat (R. A. Troupe und K. A. Kobe) 438

Bestimmung von Furfurol (L. Brissand und G. Perriot) 438

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Gasometrische Methode zur Bestimmung von Kreidepräparaten in Mehl (J. R. Fraser und R. E. Weston). Mit 1 Textabbildung 56

Bestimmung von Kupfer, Eisen und Mangan in Butter (P. C. den Herder und B. M. Krol). Mit 1 Textabbildung 57

Uronsäurebestimmung (E. Leitzig). Mit 1 Textabbildung 58

Extraktionsmethode zur Zuckerbestimmung in Futterpflanzen (J. W. Thomas, C. G. Melin und L. A. Moore) 59

Seite

Durch Schwefelsäure entfärbte und mit Formaldehyd versetzte Lösung von basischem Fuchsin zum SO_2-Nachweis (A. Steigmann) 276

Eine schnelle, exakte Methode zur Bestimmung von Fettgehalten in Lebensmitteln und Futtermitteln, insbesondere in Fischmehlen (Th. Seeler und R. Dietrich) 276

Nachweis von Osmaron B (E. Benk) 276

Nachweis der künstlichen Färbung von Fetten (H. Thaler) 277

Antioxydantien für Fette (J. Terrier und J. Deshusses) 277

Mangelhafte Klärung mit Bleiessig bei gravimetrischen Zuckerbestimmungen (H. Hadorn und R. Jungkunz) 277

Quantitative Analyse von Zuckergemischen auf colorimetrischem Wege (H. Rüggeberg) 278

Identifizierung und angenäherte Bestimmung reduzierender Zucker in Gegenwart von Saccharose (A. H. Rheinlander) 278

Bestimmung der Kohlenhydrate im Honig (U. Lippold; E. Elser; F. Auerbach und E. Bodländer; Th. v. Fellenberg) 279

Feuchtigkeitsbestimmung in weißem Zucker (R. W. Money und W. A. Christian) 280

Bestimmung von Wasser in Zuckerlösungen durch Trocknung bei Raumtemperatur (Th. J. Mitchell) 280

Bestimmung des Wassergehaltes in flüssigen zuckerhaltigen Lebensmitteln und Salzlaken (D. A. A. Mossel und S. L. Wit; M. A. Josse; H. G. Buyze) 280

Gewichtsanalytische Fettbestimmung in Milch, Milcherzeugnissen, Butter, Käse und Speiseeis (W. Stoldt; W. Mohr und K. Koenen) 281

Ermittlung der Korrektur für das Niederschlagsvolumen bei der polarimetrischen Milchzuckerbestimmung in Milch (I. Sarudi) 281

Bestimmung von Milchsäure und Essigsäure (M. Rohrlich und W. Essner) 281

Bestimmung des Säuregrades in Mehlen (A. Purr) 282

Bestimmung von Calciumcarbonat in Backpulver (P. Lamprecht) 283

Papiertest für Citrussäfte (D. Dickinson und F. J. T. Harris) 283

Bestimmung von Quecksilber in Apfelschalen (W. Arthington und C. A Hulme) 284

Analyse von Tomatenpürees und Ketchups (W. D. Bigelow, H. R. Smith und C. A. Greenleaf; J. P. Morpeth) 284

Bestimmung von Sorbit in Wein (M. Staub und R. Widmer) 284

Nachweis von Hefepreßwein und Hefewein (F. Trauth) 285

Bestimmung von Acrolein in Obstbränden, Maischen und Mosten (G. Wilharm und G. Holz) 285

Bestimmung von Fett und Zucker in Schokolade (E. E. Wood; J. Boldingh und J. R. Drost; L. Petit; E. S. Soloveva; M. S. El Ridi, R. Mousbasher und Z. Hassan; Th. Sabalitschka; E. E. van Koetsveld; A. R. Menotti) 285

Literatur (H. Stetter; F. Gstirner; A. Beythien; E. Vollhase und E. Thymian; G. Griessbach) 439

Gefahr der Verwendung von peroxydhaltigem Äther (J. Terrier) 441

Theobrominbestimmung in Kakaoprodukten (K. E. Holmes; R. V. Wadsworth). Mit 1 Abbildung 442

Bestimmung der halogenierten Kohlenwasserstoffe in coffeinfreiem Kaffee (J. Deshusses und P. Desbaumes) 443

Acetylbestimmung in Pektin (E. L. Pippen, R. M. McCready und H. S. Owens). Mit 1 Abbildung 443

Beobachtungen bei der spektrophotometrischen Bestimmung von Vitamin D (H. E. Cox; Nield, Russell und Zimmerli) 443

Seite

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Wasseruntersuchung (M. J. Taras; A. E. Greenberg, L. W. Weinberger und Cl. N. Sawyer; F. A. J. Armstrong; F. E. Clarke; J. T. Hatcher und L. V. Wilcox; F. P. Zorkin; W. Nümann) 59

Phosphor in Phosphorkupfer (G. Norwitz und I. Norwitz; Ju. I. Usatenko und O. V. Dacenko) 62

Schnellbestimmung von Wismut in Bi—Sn- und Bi—Sn—Cd-Legierungen (C. Goldberg) 63

Bestimmung von Antimon neben Zinn in Bronze (L. Nigaud) 63

Bestimmung von Antimon und Zinn in Kabelmantellegierungen (R. M. Black) 63

Bestimmung von Silicium in Aluminium und seinen Legierungen (R. M. Berthier) 64

Bestimmung kleiner Mengen Eisen und Mangan in Titanmetall (J. A. Corbett) 64

Bestimmung von Sauerstoff in Chrommetall (G. Short; F. Adcock) 65

Bestimmung kleiner Siliciummengen in Elektrolyt-Nickel (G. V. Potter; D. F. Boltz und M. G. Mellon) 65

Stahl, Eisen (R. A. Dunleavy, St. E. Wiberley und J. H. Harley; H. G. Short; St. E. Wiberley und L. G. Bassett; B. Bagshawe und E. Dyke; M. D. Cooper und P. K. Winter; W. B. Shaw; J. Geld; J. Carroll; T. S. Harrison und H. Storr; M. de Lippa; B.-E. Jaboulay; Th. D. Parks und E. J. Agazzi; L. Ducret; J. J. Lingane und J. W. Collat; R. W. Silverthorn und J. A. Curtis; E. Jaboulay; E. Knuth-Winterfeldt; X. Kapron und X. Hehmann; G. J. Lennard; K. A. Sisterman und O. A. Jakovleva; G. Croall) 66

Spektrophotometrische Bestimmung von Sauerstoffspuren in Wasser (H. A. J. Pieters und W. J. Hanssen; S. Baistrow, I. Francis und G. H. Wyatt) 151

Bestimmung von Bor in Magnesit und geschmolzener Magnesia (W. M. Hazel und G. H. Oglivie) 152

Bestimmung von Zinkoxyd in Zinkstaub (E. W. Balis, L. B. Bronk und H. A. Liebhafsky; J. W. Price; W. H. Vernon, E. J. Akeroyd und E. G. Stroud) 152

Nachweis und Bestimmung von Bleispuren in Zinkmaterialien (F. L. Hahn) 152

Bestimmung von Thallium in hochprozentigen Zink- und Cadmiumlaugen (W. Kilian) 153

Bestimmungsverfahren für Schwefel in Zinkblenden und organischen Substanzen durch Aufschluß mit H_2O_2 (F. Fehér und E. Heuer; F. W. Küster und A. Thiel; R. Kitamura) 153

Bestimmung von Natrium in calcinierter Tonerde und in Aluminiumhydraten (H. Jackson) 154

Bestimmung der Alkalität und des Aluminiumgehaltes von Natriumaluminatlösungen (E. Herrmann) 154

Colorimetrische Eisenbestimmung in Quarz (A. Gottlieb) 155

Bestimmung von Aluminium in Quarzit (H. Tamm) 155

Bestimmung des Gesamteisens in Silicaten (H. R. Shell) 156

Bestimmung des zweiwertigen Eisens in Silicaten (F. R. Harris) 156

Bestimmung von Eisen und Titan in keramischen Materialien (R. T. Runnels, M. G. Utter und A. C. Reed) 157

Bestimmung von Schwefeldioxyd neben Schwefeltrioxyd (S. Atkin; P. Haller; W. M. Grant) 157

Photocolorimetrische Kobaltbestimmung (D. P. Ščerbov) 157

Seite

Nachweis geringer Mengen von Zink in Kobaltsalzen (E. A. Johnson und W. C. Johnson) 158

Reduktionsgrad von Metall- und Halbleiterpulvern (F. Skaupy) 158

Sauerstoffbestimmung in Metalloxyden und sauerstoffhaltigen Metallsulfiden (F. T. Eggertsen und R. M. Roberts; H. v. Wartenberg). . . . 159

Colorimetrische Molybdänbestimmung in Pflanzen (H. J. Evans, E. R. Purvis und F. E. Bear) 159

Spektrophotometrische Mikrobestimmung von Jod in pflanzlichem Material (F. G. Houston). 159

Colorimetrische Bestimmung von p-Aminophenol in p-Methylaminophenolsulfat (Metol) (C. W. Ballard) 160

Bestimmung von Brom und Bromverbindungen (J. Haslam, G. Moses, E. C. Allberry, R. O. Gibson und A. T. Williamson; I. M. Kolthoff und H. Yutzy; W. Clark; E. Müller). Mit 1 Textabbildung 234

Analyse von Schwerspat (S. Kallmann) 235

Bestimmung von freier Salpetersäure in Aluminiumnitratlösung (W. J. Blaedel und J. J. Panos) 236

Gehaltsbestimmung von Eisenoxydrot, Ocker und ähnlichem Material (H. Flaschka). 237

Bestimmung von Kupfer in Mischfutter (H. W. Berkhout und N. Goossens; W. C. Woelfel) 238

Bestimmung von Naphtholen und Diazobasen (F. Gasser) 238

Absorptiometrische Bestimmung von Acenaphthylen (M. Kaufman und A. F. Williams) 239

Spektralphotometrische Bestimmung von Natriumpentachlorophenolat (G. R. Wallin) 239

Bestimmung von Carotin in Alfalfa (C. R. Thompson und E. M. Bickoff) . 239

Mikromethoden zur Untersuchung von Gemälden (H. Malissa; G. Skalos) 240

Atmosphärische Luft (E. Malm und O. Vuorelainen; M. Katz; M. D. Thomas, J. O. Ivie und T. C. Fitt; P. P. Mader, W. J. Hamming und A. Bellin; F. D. Sichvarger; V. É. Vasserberg; B. J. Purser; S. Kaye und A. D. Adams; F. H. Brain; K. Fujiwara; J. Sivadjian; Z. M. Pimenova; R. C. Hirt und J. B. Giselard; J. M. Salsbury, J. W. Cole, L. G. Overholser, A. R. Armstrong und J. H. Yoe) 380

Bestimmung von Benzol und Toluol in Lösungsmittelgemischen und in der Luft (R. Fabre, R. Truhaut und M. Péron) 387

Bestimmung von Isobutylen in Gemischem mit normalem Butylen und Butadien (M. N. Maruškin und A. P. Belen'kaja) 388

Äthylen in Gasmischungen (S. A. Miller und F. H. Pearman). 388

Wasser, Abwasser (M. I. Kulenok; K. Wickert; A. Splittgerber, K. R. Müller, E. Ulrich und E. Reling; M. Zimmermann; H. J. Meyer und Ch. Back; G. U. Houghton; N. S. Chamberlain und J. R. Glace; P. C. Laux; F. J. Hallinan; H. C. Marks und J. R. Glass; W. A. Moore; A. T. Palin; M. Taras; P. C. Laux und J. B. Nickel; A. T. Palin; R. F. Milton; J. R. Munger, R. W. Nippler und R. S. Ingols; W. Biedermann und G. Schwarzenbach; G. Schwarzenbach und H. Ackermann; J. D. Betz und C. A. Noll; F. E. Clarke; H. Ballczo und G. Mondl) 389

Literatur (L. Medicus; A. Lassieur; F. Tödt; K. Winnacker und E. Weingaertner; E. Fonrobert; K. Hultzsch; J. Schmidt; Riedel-de Haen A.-G. und H. J. Ehrhorn) 444

Bestimmung von Silicium, Kupfer und Eisen in Siliciumbronze-Härtnern (G. Norwitz und J. Norwitz) 448

Seite

Aluminium (W. McCamley, T. E. L. Scott und R. Smart; H. V. Meek und Ch. V. Banks; F. Farhan; M. Bourson; G. Norwitz; G. Norwitz, S. Greenberg und F. Bachtiger; G. Norwitz; W. M. McNabb und H. Skolnik; P. Urech, R. Sulzberger und E. Schaad; Treadwell und Obrist; K. Steinhauser). Mit 1 Abbildung 448

Sauerstoffbestimmung in Zirkoniummetall (J. K. Stanley, J. v. Hoene und G. Wiener) 452

Bestimmung von Sauerstoffspuren in Wismutmetall (E. S. Funston und S. A. Reed) 452

Bestimmung von Calcium und Magnesium in metallischem Vanadium (J. Rynasiewicz, R. Guenther, M. E. Sleeper und R. H. Gale) 453

Bestimmung von Spuren von Silicium in Vanadin und in Uran (R. Guenther und R. H. Gale) 453

Bestimmung hoher Nickelgehalte in Metallen mit 98 bis nahe 100% Ni (R. Bastian; R. Bastian, R. Weberling und F. Palilla; C. F. Hiskey) . . 454

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Mikrochemischer Nachweis einiger Arzneistoffe (O. N. Yalçindağ). 288

Bestimmung der Reinheit von Propylenglykol (G. Middleton und R. E. Stuckey) 288

Bestimmung von Urotropin in Arzneimittelgemischen (Ju. P. Kitaev). . . 289

Nachweis des Acetaldehyds und einiger in Acetaldehyd überführbarer Arzneimittel (W. Awe und F. Demelius) 289

Nachweis und quantitative Bestimmung von Türkischrotöl und von Pflanzenextrakten (W. Awe) 290

Nachweis des Nagetiergiftes α-Naphthylthioharnstoff (E. Bremanis und K. G. Bergner) 290

Barbitursäure und Derivate (G. E. Turfitt; E. B. Parkes; E. Pedley; E. Rathenasinkam; A. M. Mattocks und E. C. Voshall; C. Stainier; W. Parri) 291

Altes und frisches Insulin (W. Musfeld) 294

Wertbestimmung des Malariamittels Prognanil (Paludrin) (H. E. Stagg; Bandel und Blumrich) 294

Colorimetrische Bestimmungsmethode von Phenylephrin (M. E. Auerbach) 294

Sulfonamide (E. Hucknall und G. E. Turfitt; P. Valov; E. L. Bennett, C. W. Gould, E. H. Swift und C. Niemann; J. P. La Rocca und K. L. Waters; E. J. Nicholas; K. R. Srinivasan; E. H. Wells; W. H. C. Shaw; E. Tschirch) 295

Conteben, Tb I,698 (G. Sandri; R. Middeldorf; O. Wollenberg; Young und Eyre; G. B. Levy und D. Dergus) 297

Methoden zur Gehaltsbestimmung von Vanillin (L. K. Sharp; H. Richtzenheim) 299

Methode zur Bestimmung von Adrenalin und Noradrenalin in Mischungen (W. O. James und N. Kilbey) 300

Quecksilberbestimmung in Quecksilbersalicylat (M. Dombrow). 301

Analytische Bestimmungsverfahren der p-Aminosalicylsäure (G. Lenaers; G. Thomas, A. van den Bulcke und P. Roland) 301

Bestimmung von Natriumgentisat (M. J. H. Smith) 302

Bestimmung der Novocainbase (L. Bessot) 302

Maßanalytische Bestimmung von Novocain (A. Wankmüller) 303

Cocain-Novocain-Gemische. (R Fischer und E. Buchegger). 303

Seite

Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan in pharmazeutischen Präparaten (W. H. C. Shaw; van der Linden; Howard) 303

Modifiziertes Digitonin-Reagens zur Cholesterinbestimmung (R. Schoenheimer und W. M. Sperry; E. I. Pentz und E. Maxine McArthur) . . . 304

Bestimmung von Progesteron in öliger Lösung (H. Cohen und R. W. Bates) 304

Elektrometrische Titration ätherischer Öle mit Lithiumaluminiumhydrid (C. J. Lintner, J. V. Swintosky, D. Zuck und T. Higuchi) 305

Titration pharmazeutischer Verbindungen mit Lithiumaluminiumhydrid (C. J. Lintner, D. W. Zuck und T. Higuchi) 305

Spektrophotometrische Bestimmung Cineol (Eukalyptol) (E. W. Martin und J. W. E. Harrison) 306

Reaktion von Catnip-Öl mit Phenylhydrazin (L. Wilson Green) 306

Bestimmung von Menthol in Lakritzenpastillen (L. Domange) 307

Quantitative Bestimmung von 1-Methyl-5-amino-acridin (J. R. A. Anderson und M. Lederer) 307

Titrimetrische Bestimmung von Phenolphthalein in Mineralolemulsionen (A. T. Warren, J. E. Logun und R. L. Thatcher) 307

Bestimmung der Folsäure in pharmazeutischen Zubereitungen (P. A. Ware und G. Cronheim; Hutschings) 308

Alkaloide (L. Saunders und R. S. Srivastava; F. B. Bandelin; C. L. Ogg, C. O. Willits und C. Ricciuti; C. O. Willits, M. L. Swain, J. A. Connelly und B. A. Brice; M. L. Swain, A. Eisner, C. F. Woodward und B. A. Brice; B. A. Brice und M. L. Swain; L. Feinstein und E. T. McCabe; J. A. Sanchez; R. P. Linstead und S. L. S. Thomas; D. Kószegi und É. Salgó; M. Péronnet; J. Delga; B. Drevon und G. Laffitte; L. Gaurino; W. Poethke und E. Arnold; M. Mascré und Ch. Génot-Boulanger; W. Küssner; M. Mascré und G. Lefèvre; E. Wegner; H. Griffon und M. Péronnet; I. Lebrun, M. Warlet und G. Schicharevitch; R. Moers; H. S. Grant und J. H. Jones; J. A. Zapotocky und L. E. Harris; R. Fischer und E. Buchegger; H. Mack und E. J. Finn) 308

Literatur (K. Winterfeld) 394

Bestimmung von Chlorid, Bromid und Jodid (W. J. Mader und H. A. Frediani). Mit 1 Textabbildung 395

Bestimmungsverfahren für Aspirin, Phenacetin, Coffein und Thenylenhydrochlorid (W. H. Washburn und E. O. Krueger) 395

Spektrophotometrische Bestimmung von Metapyrilenhydrochlorid (E. W. Martin und J. W. E. Harrisson) 396

Colorimetrische Bestimmung von N(2-Pyridyl)-substituierten Antihistaminpräparaten (H. M. Jones und R. S. Brady) 396

Physikalische Eigenschaften und mikrochemische Reaktionen von Methadonhydrochlorid (C. E. Hubach und F. T. Jones) 396

Alkaloide (A. Jindra und J. Pohorsky; H. Vogt; A. Rathenasinkam; H. Neumann; L. S. Malowan; E. V. Bojko) 397

Analytik pharmazeutisch verwendeter Polyäthylenoxyde (A. Wankmüller) 400

Literatur (H. Mühlemann und A. Bürgin) 454

Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Antipyrin (G. Deysson; M. Pesez) 454

Farbreaktionen des Copalquin-Rindenextrakts (J. A. Schuldiner) 455

Nachweis und quantitative Bestimmung von Santonin (N. A. Quazilbash). 456

Spektrophotometrische Bestimmung von Rutin und Quercetin in Mischungen (R. V. Swann) 456

Bestimmung von Rutin in Tabletten (E. B. Deckene; Porter und Brice). . 457

Seite

Colorimetrische Methode zur Bestimmung von Uracil und Cytosin (H. L. Wheeler und T. B. Johnson; M. Soodak, A. Pircio und L. R. Cerecedo; E. B. Newton; J. M. Gulland und T. F. Macrae) 458

Untersuchung von Sennablättern (B. V. Christensen und I. A. Abdel-Latif) 458

Empfindlicher Mikronachweis von Anthrachinonderivaten (B. V. Christensen und I. A. Abdel-Latif) 459

Digitalis-Glucoside (R. E. Abrams und M. L. Dunn; F. Neuwald; A. Knudson und M. Dresbach; E. E. Kennedy und F. K. Bell und J. C. Krantz; E. Wegner; W. Straub; M. Pesez) 460

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Quantitative Bestimmung von Äthylurethan in Körperflüssigkeiten (A. Beickert) 78

Colorimetrische Bestimmung von Inulin im Plasma und Urin (A. Higashi und L. Peters) 78

Chromatographische Bestimmung von Isoleucin (K. Löh; A. J. Virtanen, T. Laine und T. Toivonen) 79

Colorimetrische Bestimmung von Sulfhydrilgruppen (P. Flesch und E. Kun; H. S. Bennett und D. A. Yphantis; M. L. Anson) 79

Bestimmung von μg-Mengen von Cyaniden (E. Beerstecher jr.) 80

Literatur (H. v. Euler und H. Hasselquist) 463

Neues Gerät zur C-Bestimmung in biologischem Material (D. J. D. Hockenhull; R. M. McCready und W. Z. Hassid). Mit 1 Abbildung 463

Bestimmung von Schwefel in pflanzlichen und tierischen Substanzen (A. T. Cernyi und K. V. Podojnikova) 464

Amperometrische Mikrobestimmung von Sulfhydrylgruppen (S. Rosenberg, J. C. Perrone und P. L. Kirk; R. Benesch und R. E. Benesch) 464

Colorimetrische Bestimmung von Oxalat in biologischem Material (Pilzdüngemittel) (S. Burrows) 465

Bestimmung von Barbitursäurederivaten (T. C. Gould und C. H. Hine) . . 465

Bestimmung von Pentosen in Gegenwart von Hexosen und Uronsäuren (M. V. Tracey; F. D. White und A. C. Green) 466

Isolierung und Bestimmung von Morphin, Codein und Heroin (A. Stolman und C. P. Stewart; A. Stolman und C. P. Stewart; G. A. Levy) 466

Bestimmung von Glutamin im Blutplasma (P. Boulanger und R. Osteux) . 468

Colorimetrische Bestimmung der Aminosäuren (N. H. Furman, G. H. Morrison und A. F. Wagner) 468

Druckfehlerberichtigung 468

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg (Direktor: Prof. Dr.-Ing. J. D'Ans).

Die Bestimmung des Natriumperoxyds und einiger anderer Peroxyverbindungen.

Von

J. Mattner und R. Mattner.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 29. Mai 1951.)

Die Bestimmung der Peroxyverbindungen nimmt in der Literatur einen beträchtlichen Raum ein. Man sieht daraus, welche Bedeutung diesem Gebiet zukommt, man erkennt aber auch, daß oft die mitgeteilten Arbeitsweisen weiterer Verbesserungen bedurften. In dieser Arbeit sollen diesbezüglich einige Vorschläge gemacht werden.

Die Bestimmung des Natriumperoxyds.

1. Bei der Bestimmung des Natriumperoxyds gibt es zunächst Methoden, die den aktiven Sauerstoff erfassen, der beim Lösen des Natriumperoxyds als *Wasserstoffperoxyd* auftreten kann. 2. Bei anderen Arbeitsvorschriften wird *aller Sauerstoff* bestimmt, der *über* die Zusammensetzung Na_2O *hinaus* vorhanden ist, also bei denen auch höhere Sauerstoffverbindungen als Na_2O_2 miterfaßt werden. Das geschieht bei der hier mitzuteilenden *Manganhydroxyd-Methode* und bei den üblichen *gasanalytischen* Methoden. (Z. B. durch Zersetzung des Natriumperoxyds mit Schwefelsäure unter Zusatz eines Katalysators, wie etwa Kobaltnitrat, und Messen des entwickelten Sauerstoffs, z. B. [1–3].) 3. Schließlich sind besonders in neuester Zeit Methoden entstanden, bei denen nur der Sauerstoff bestimmt wird, der über die Peroxydstufe Na_2O_2 hinaus vorhanden ist. So wird nach E. Seyb jr. und J. Kleinberg[4] die zu analysierende Probe mit Eisessig in Diäthylphthalat versetzt. Dadurch wird zwar höheres Oxyd als Na_2O_2 (sodium superoxide) zersetzt, Na_2O_2 selbst (sodium peroxide) gibt Wasserstoffperoxyd ab, welches jedoch *nicht* zerfällt. Dann wird das entwickelte Volumen Sauerstoff gemessen.

Es sei noch auf die magnetochemische Bestimmung von höheren Oxyden des Natriums in Natriumperoxyd hingewiesen, die auf dem hohen Paramagnetismus der ersteren beruht[5].

Bei den unter 1. angeführten Methoden wird das entstehende Wasserstoffperoxyd mit Permanganat oder jodometrisch titriert. Die Schwierigkeit besteht darin, das Natriumperoxyd in Wasserstoffperoxyd über-

zuführen, ohne daß ein Zerfall des gebildeten Wasserstoffperoxyds eintritt. In der Art, wie dieses Problem angefaßt wird, unterscheiden sich die verschiedenen Arbeitsweisen. Zunächst sei bemerkt, daß es kaum möglich ist, einen Verlust an aktivem H_2O_2-Sauerstoff beim Lösen *völlig* zu vermeiden. Die Aufgabe besteht praktisch darin, diesen Verlust so gering wie möglich zu halten, oder speziell ausgedrückt, eine Zersetzung des beim Eintragen des Natriumperoxyds in Wasser, Säure oder dergleichen entstehenden Wasserstoffperoxyds möglichst einzuschränken. Der an sich langsam verlaufende Zerfall wird bis zu erheblicher Geschwindigkeit durch Wärme und durch Einwirkung verschiedener Katalysatoren gesteigert. Es handelt sich also darum, diese beiden Einflüsse einzudämmen.

Bringt man Natriumperoxyd in Wasser, so tritt Hydratations- und Lösungswärme auf. Wenn man Na_2O_2 in *Säure* einträgt, so kommt außerdem noch die Neutralisationswärme hinzu. Durch Kühlung kann man die Temperatur tief halten. Lokale Erwärmung an der Grenzfläche festes Natriumperoxyd—Lösung läßt sich durch starkes Umschwenken oder Rühren zwar sehr einschränken, jedoch nicht völlig vermeiden. Ferner ist die Wirkung von Zersetzungskatalysatoren zu berücksichtigen. Man kann daher durch Anwendung von Stabilisatoren zu besseren Ergebnissen gelangen. Löst man Natriumperoxyd in Wasser, so entsteht eine alkalische Lösung. Darin ist Wasserstoffperoxyd weniger beständig als in sauren Lösungen. Das liegt nach unseren Erfahrungen hauptsächlich daran, daß es im alkalischen Medium gegen Zersetzungskatalysatoren besonders anfällig ist. Will man diesen Nachteil der alkalischen Reaktion vermeiden, so kann man in Säure lösen, muß aber dann in Kauf nehmen, daß neben der Hydratations- und Lösungswärme *gleichzeitig* noch Neutralisationswärme auftritt.

Nach welcher Arbeitsweise man zu den günstigsten Ergebnissen gelangt, kann nur der Versuch lehren. Dies zeigen die folgenden Bestimmungen, zu denen stets das gleiche Natriumperoxyd verwendet wurde.

1. Jodometrische Bestimmung von Na_2O_2.

Zu einer Lösung von etwa 2 g Kaliumjodid in etwa 100 ml 1 n Schwefelsäure wurden Eisstückchen gegeben, unter gutem Umschütteln eine genau gewogene Menge Natriumperoxyd darin gelöst und nach 30 min mit 0,1 n Thiosulfatlösung titriert. Trotz des Schüttelns war beim Lösen eine beträchtliche Gasentwicklung zu beobachten. Die Werte ergaben im Mittel 80,5% Na_2O_2 (siehe Tabelle).

2. Na_2O_2 in Schwefelsäure gelöst, manganometrisch bestimmt.

In etwa 30 ml 1—2 n Schwefelsäure wurden Eisstückchen eingeworfen und, wie oben, eine genau gewogene Menge Natriumperoxyd gelöst.

Dann wurde sofort mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung titriert. Auch hier trat Gasentwicklung auf. Der Mittelwert mehrerer Bestimmungen lag bei 82,9% Na_2O_2. Die Permanganatmethode ist demnach der jodometrischen vorzuziehen.

3. Anwendung von Borsäure als Stabilisator.

In 30—50 ml 1—2 n Schwefelsäure wurden etwa 2 g Borsäure gelöst und dann Eis und Natriumperoxyd wie üblich zugesetzt. Nach vollständigem Lösen wurde mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung titriert. Die Gasentwicklung war hier schwächer als bei den Versuchen 1 und 2. Im Mittel ergaben sich 83,7% Na_2O_2. Die zugesetzte Borsäure verbessert also, wie dies Milbauer und Dimmer[6] feststellten, die erhaltenen Werte.

4. Hydratation des Natriumperoxyds vor dem Lösen.

Das Verfahren von Bosshard und Fürrer[3] bezweckt Herabsetzung der Wärmeentwicklung beim Lösen des Natriumperoxyds. Ihr größter Anteil ist nach den Verfassern die Hydratationswärme. Wenn durch langsamen Verlauf der Prozesse eine „Wärmestauung" vermieden wird, soll es nach den Verfassern keine Sauerstoffverluste geben.

Sie geben folgende Vorschrift: Eine genau gewogene Menge von 0,2 bis 0,4 g Natriumperoxyd wird in einer Reibschale mit 3—5 g fester, gepulverter Orthoborsäure verrieben. Dann setzt man 100 ml Wasser und 10 ml reine, verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) zu und titriert in der Reibschale mit Kaliumpermanganatlösung. Beim Arbeiten nach dieser Vorschrift konnten jedoch im Mittel nur 81,4% Na_2O_2 erhalten werden.

5. Na_2O_2 in Eiswasser gelöst, dann angesäuert, mit $KMnO_4$-Lösung titriert.

Hier wurde auf einen Stabilisator verzichtet und auch das schädliche alkalische Medium einige Minuten in Kauf genommen. Dafür fällt aber die *gleichzeitige* Entwicklung von Neutralisations- und Lösungswärme weg.

Eine genau gewogene Menge Natriumperoxyd wurde in Wasser mit Eisstückchen gelöst, dann mit 2 n Schwefelsäure angesäuert und sofort mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung titriert. Der erhaltene Mittelwert betrug 83,9% Na_2O_2.

Man erkennt, daß diese Arbeitsweise an Genauigkeit der unter 3 angeführten nicht nachsteht. Das Ergebnis zeigt, daß eine Stabilisierung des Wasserstoffperoxyds im alkalischen Medium während des Löseprozesses von Erfolg sein müßte.

Nach der von uns entwickelten Vorschrift fällt die Entwicklung der Neutralisationswärme zeitlich nicht mit der der Lösungs- bzw. Hydratationswärme zusammen, und ein Zerfall des entstehenden Wasserstoffperoxyds beim alkalischen Lösen wird durch Magnesiumhydroxyd als Stabilisator weitgehend eingeschränkt.

Vorschrift:

Etwa 1 g $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$ wird in etwa 50 ml Wasser gelöst, Eis zugesetzt und eine genau gewogene Menge Natriumperoxyd (150—200 mg) zugegeben. Nachdem sich unter dauerndem guten Umschütteln alles Na_2O_2 gelöst hat, säuert man mit 2 n Schwefelsäure an und titriert sofort mit 0,1 n Permanganatlösung.

Es wurden nach dieser Methode im Mittel 85,04% Na_2O_2 und damit die höchsten Werte erhalten. Sie dürften dem wahren Gehalt am nächsten kommen. In der folgenden Tabelle ist ein Teil der ermittelten Werte zusammengestellt.

Tabelle 1.

Nr. des Versuches	Ergebnisse in %	Mittel
1	81,7 — 80,9 — 78,2 — 81,3	80,5
2	84,7 — 80,7 — 82,8 — 81,3 — 83,0 — 84,6	82,9
3	82,1 — 84,6 — 85,1 — 82,9	83,7
4	82,0 — 82,3 — 80,3 — 80,9	81,4
5	85,9 — 83,3 — 84,4 — 84,3 — 82,3 — 82,3	
	84,5	83,9
$Mg(OH)_2$-Methode	84,9 — 84,3 — 86,2 — 85,5 — 84,3 — 83,9	
	86,2	85,04
$Mn(OH)_2$-Methode s. u.	86,8 — 86,3 — 86,7 — 86,8 — 87,8	86,9

Auch mit Hilfe dieser Magnesiumhydroxyd-Methode wird noch keine restlose Erfassung allen Sauerstoffs, der in Wasserstoffperoxyd übergehen kann, möglich sein. Dies gelingt jedoch mit Hilfe der folgenden Manganhydroxyd-Methode, die darüber hinaus aber auch *den* Sauerstoff miterfaßt, der von sauerstoffreicheren Oxyden des Natriums herrührt. Diese Methode liefert also ein im Prinzip ähnliches Ergebnis wie die gasvolumetrische. Sie unterscheidet sich jedoch von dieser durch ihre Einfachheit und schnellere Durchführbarkeit. Auch enthält sie nicht so viele Fehlermöglichkeiten wie diese. Die Brauchbarkeit dieser, wie der Magnesiumhydroxyd-Methode, zeigt sich auch in der geringeren Streuung der Werte gegenüber den anderen Arbeitsweisen.

Das Prinzip ist folgendes: In einem sauerstofffreien Gefäß wird Natriumperoxyd im alkalischen Medium mit aufgeschlämmtem, überschüssigem Mangan(II)-hydroxyd behandelt. Das freiwerdende Wasserstoffperoxyd oxydiert Manganhydroxyd zu Mangandioxydhydrat. Wasserstoffperoxyd, das sich zersetzt, sowie höhere Oxydationsstufen des Natriums als Na_2O_2 liefern Sauerstoff. Dieser Sauerstoff wird durch Schütteln des verschlossenen Gefäßes vom Manganhydroxyd aufgenommen. Nach Zugabe von Kaliumjodid und Salzsäure kann die

gebildete Menge Jod, die dem vorhandenen Braunstein bzw. aktiven Sauerstoff des Natriumperoxyds äquivalent ist, mit Thiosulfat titriert werden.

Zu den Bestimmungen dient die in Abb. 1 wiedergegebene einfache Vorrichtung.

Reagenzien: Im CO_2-Strom ausgekochtes dest. Wasser. Mangan(II)-Salzlösung (100 g $MnCl_2 \cdot 4\,H_2O$ zu 500 ml in Wasser gelöst und im CO_2-Strom ausgekocht). Natronlauge (150 g Natriumhydroxyd zu 500 ml in Wasser gelöst, das im CO_2-Strom ausgekocht wurde). Kaliumjodidlösung (10—20 g KJ in etwa 100 ml ausgekochtem Wasser gelöst).

Bestimmungsvorschrift: In die trockene Apparatur werden 150—200 mg genau gewogenes Natriumperoxyd gegeben, der Gummistopfen „GM" aufgesetzt und bei geöffneten Hahnen „H_1" und „H_2" durch eine der Glasröhren „GL_1" oder „GL_2" sauerstoff- und kohlensäurefreier, trockener Stickstoff eingeleitet. Dadurch wird alle Luft aus der Apparatur gespült. Dann schließt man den Hahn „H_1" und evakuiert (mit einer Wasserstrahlpumpe) die Apparatur über „Ö"—„H_2"—„Gl_2". Jetzt wird mit Hilfe einer Spritzflasche mit feinem Strahl das aufgerichtete Glasrohr „Gl_2" zwischen „Ö" und „H_2" mit Wasser gefüllt, um daraus die Luft zu verdrängen. Nun taucht man das Glasrohr „Gl_2" mit der Öffnung „Ö" in ein Gefäß mit der Natronlauge und saugt durch vorsichtiges Öffnen des Hahns „H_2" etwa 15 ml der Lauge an. Keinesfalls darf dabei Luft in die Apparatur gelangen. Dann werden auf die gleiche Weise etwa 100 ml des ausgekochten Wassers in die Apparatur befördert. Durch Umschwenken wird nunmehr alles Natriumperoxyd in Lösung gebracht. Dann werden etwa 20 ml der Mangansalzlösung angesaugt und alles wird kräftig geschüttelt. Nach Ansaugen von etwa 10 ml Kaliumjodidlösung wird nochmals geschüttelt, um allen Sauerstoff zur Absorption zu bringen. Danach saugt man etwa 25 ml konz. Salzsäure in das Gefäß, schwenkt gut um, bis alles gelöst ist, und saugt zum Nachspülen noch etwas Wasser an. Nun kann das Vakuum durch Öffnen eines Hahns aufgehoben und der Gummistopfen entfernt werden. Daranhängende Lösung wird mit der Spritzflasche in die Apparatur befördert. Das ausgeschiedene Jod kann nun sofort in der Apparatur mit 0,1 n Thiosulfatlösung titriert werden.

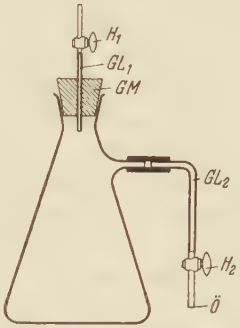

Abb. 1. Apparat zur Peroxydbestimmung.

Blindversuche ergaben einen Verbrauch von 1—3 Tropfen 0,1 n Thiosulfatlösung, was man meist kaum zu berücksichtigen braucht.

Bei einer Meßreihe (siehe Tab. 1) betrug das erhaltene Mittel 86,9% Na_2O_2. Dieser Wert liegt höher als alle mit den anderen Methoden erhaltenen Werte, wie das nach dem oben Gesagten auch zu erwarten war. Auch auf die Peroxyde des Kaliums müßte diese Methode übertragbar sein. Durch Kombination der Manganhydroxyd-Methode mit der Magnesiumhydroxyd-Methode ist es ferner möglich, den Sauerstoff zu bestimmen bzw. mit guter Genauigkeit aus der Differenz der Ergebnisse beider Methoden zu berechnen, der über der Stufe Na_2O_2 hinaus vorhanden ist (superoxide oxygen).

Hingewiesen sei noch auf die Methode von Rupp und Siebler[7], bei der Peroxyde mit arseniger Säure und Kaliumbromat bestimmt werden.

Die Bestimmung einiger anderer Peroxyverbindungen.

Die Bestimmung *wasserlöslicher Persäuren* geschieht allgemein jodometrisch. Diese Methode ist einfach und sehr genau. Die Oxydation von $2\ J^-$ zu J_2 erfolgt augenblicklich und quantitativ. Auch die bromometrische Bestimmung der Persäuren ist möglich[8]. Ist die zu bestimmende Persäure in Wasser *nicht* mehr löslich, wie z. B. Stearin- und Palmitinpersäure, so kann man in Alkohol lösen, mit alkoholischer Natriumjodidlösung versetzen und wie gewöhnlich mit Thiosulfat titrieren[9].

Oft wird man auch wasserlösliche Persäuren in *organischen Lösungsmitteln* vorliegen haben. Ist letzteres mit Wasser mischbar, wie z. B. Eisessig, so kann man wie üblich verfahren. Ist es nicht mischbar (z. B. Chloroform), so wird nach Zugabe zu einer angesäuerten, wäßrigen Kaliumjodidlösung unter sehr gutem Umschütteln ohne Stärkezusatz langsam mit Thiosulfat titriert, bis beide flüssigen Phasen farblos sind.

Im Verlauf unserer Untersuchungen zeigte sich, daß außer Chloroform, Eisessig und Acetanhydrid auch Aceton, Äthylalkohol und Isopropylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur und kurzer Einwirkungsdauer nicht merklich von Acet- und Benzopersäure angegriffen werden.

Bei der Bestimmung von *Acetpersäure* und *Wasserstoffperoxyd nebeneinander* hat sich folgendes Verfahren von D'Ans und Kneip[10] bewährt:

In der verdünnten, schwefelsauren Lösung wird zunächst das Wasserstoffperoxyd mit 0,03—0,1 n Kaliumpermanganatlösung titriert, wobei man zur Vermeidung der Inkubationsperiode kurz vor Beginn der Titration etwas Mangan(II)-Salzlösung zusetzt. Nachdem das Wasserstoffperoxyd austitriert ist, gibt man sofort Kaliumjodid zu und titriert wie gewöhnlich mit 0,01—0,1 n Thiosulfatlösung die der Persäure äquivalente Menge ausgeschiedenen Jods.

Dibenzoylperoxyd kann wie folgt bestimmt werden:

Man löst 0,3—0,5 g der Substanz in etwa 50 ml reinem Alkohol und setzt etwa 1,0 g Natriumjodid, gelöst in Alkohol, zu. Nach 25 min Stehen im geschlossenen Gefäß wird mit Wasser verdünnt, mit etwas Schwefelsäure angesäuert und das ausgeschiedene Jod ohne Stärkezusatz mit 0,1 n Thiosulfatlösung titriert.

Während *Diacetylperoxyd* in organischen Lösungsmitteln aus Natriumjodid schnell Jod in Freiheit setzt, also dann entsprechend dem Dibenzoylperoxyd bestimmt werden kann, verläuft die Jodausscheidung in wäßriger Lösung langsam. Durch Erhöhung der H^+-Ionenkonzentration kann sie beschleunigt werden. Stärker ist die Beschleunigung bei Zusatz von Bicarbonat. Wahrscheinlich findet in beiden Fällen eine Erhöhung der Hydrolysegeschwindigkeit des Diacetylperoxyds statt.

$$CH_3CO\ OO\ OC\ CH_3 + H_2O\ (+H^+) \rightarrow CH_3CO\ OOH + CH_3COOH + (H^+) \quad \text{bzw.}$$
$$CH_3CO\ OO\ OC\ CH_3 + OH^- \rightarrow CH_3CO\ OOH + CH_3COO^-$$

Die gebildete Acetpersäure setzt dann sofort Jod in Freiheit. So ergeben sich zunächst zwei Bestimmungsmethoden für Diacetylperoxyd in wäßriger Lösung:

1. Versetzen mit Kaliumjodid und halbkonzentrierter Salzsäure und Titration des ausgeschiedenen Jods nach 6stündigem Stehen und Verdünnen (mit Wasser) mit Thiosulfat. Eine Blindprobe ist dabei unbedingt erforderlich.

2. Zugabe von Bicarbonat und Kaliumjodid und Titration des Jods nach etwa $^3/_4$ Std mit arseniger Säure. Man setzt dabei zweckmäßigerweise soviel Bicarbonat zu, daß noch ein ungelöster Rest übrigbleibt.

Ferner sei noch folgende Arbeitsweise erwähnt. Sie beruht auf der Hydrolyse der Säureperoxyde im alkalischen Medium in Säure und Persäure[11] und der weiteren Hydrolyse der Acetpersäure in Acetat und Wasserstoffperoxyd[12]. Verluste an aktivem Sauerstoff werden bei dieser Reaktion durch Zugabe von Magnesiumsalz (Bildung von Magnesiumhydroxyd) verhindert[12]. Man verfährt folgendermaßen:

Etwa 1 g $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$ wird in wenig Wasser gelöst und eine Lösung von 4 g Natriumhydroxyd in 30—50 ml Wasser zugesetzt. Nun läßt man langsam das zu bestimmende Diac[illegible]lperoxyd, gelöst in genau 5 ml Eisessig, unter gutem Umschütteln zufließen. Über 60° C soll die Temperatur dabei nicht ansteigen. Nach 10 min säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und titriert, wie oben beschrieben, das entstandene Wasserstoffperoxyd mit Permanganat und die Persäure mit Thiosulfat. Aus dem Ergebnis läßt sich der ursprüngliche Gehalt an Diacetylperoxyd berechnen.

Kurz soll noch auf die Bestimmung anderer Peroxyde eingegangen werden. Im allgemeinen bewährt sich dabei am besten die jodometrische Methode, wie dies auch z. B. von Criegee[13] festgestellt wurde, mit Ausnahme beim Wasserstoffperoxyd selbst. Die Geschwindigkeit, mit der die verschiedenen Peroxyverbindungen Jod aus Jodidlösungen in Freiheit setzen, ist sehr unterschiedlich. Sie hängt von deren Konstitution ab[13]. Allgemein verläuft sie schneller, wenn die verwendeten organischen Lösungsmittel wasserfrei sind, wie dies auch Criegee festgestellt hat. Von Criegee[13, 14] wird eine 0,2 n Lösung von Natriumjodid in reinem Eisessig empfohlen. Verfasser gibt an, daß Hydroperoxyde damit bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten die berechnete Menge Jod in Freiheit setzen, daß dagegen schon bei den Estern der Hydroperoxyde und bei Dialkylperoxyden die Reaktionsgeschwindigkeit viel geringer ist. Im allgemeinen kann man feststellen, daß, je komplizierter das Peroxydmolekül gebaut ist, seine quantitative Bestimmung um so schwieriger wird. Maßgeblich dürfte hierfür u. a. sterische Hinderung — Abschirmung der —OO—-Gruppe — sein (Criegee[13]).

Ferner kommt hinzu, daß manche komplizierter gebauten Peroxyde sich teilweise in nicht gleich zu übersehender Art umsetzen können und dadurch zur Unsicherheit bei der quantitativen Bestimmung mancher Peroxyde noch beitragen. Folgendes Beispiel sei angegeben:

Es wurden 507 mg Tetralinperoxyd mit Eisessig auf 250 ml aufgefüllt. Der Eisessig war, um ihn absolut zu machen, 6 Std mit Acetanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht und dann über eine kurze Widmerspirale abdestilliert worden. Bei jeder Bestimmung

wurden 10 ml der Tetralinperoxyd-Eisessiglösung zu 5 ml einer Natriumjodid-Eisessiglösung (1,5 g NaJ/100 ml CH_3COOH) gegeben, nach etwa 20 min 25 ml Wasser zugesetzt und mit 0,1 n Thiosulfatlösung titriert. Die titrierte Menge Jod entsprach zu den angegebenen Zeiten, die von der Zugabe des Tetralinperoxyds zum Eisessig an gerechnet sind, folgenden Mengen an Tetralinperoxyd:

Tabelle.

Zeit in Minuten	Tetralinperoxyd in %
25	104 5
35	100 9
78	89 8
83	86,7
310	38,9

(Der relativ hohe Wert der Blindprobe wurde berücksichtigt.)

Damit soll nicht gesagt werden, daß den angegebenen Prozentzahlen tatsächlich diese Menge an Tetralinperoxyd zugeordnet werden muß, denn es wäre z. B. möglich, daß die im Verlauf der Zersetzung des Tetralinperoxyds auftretenden Produkte selbst Jod verbrauchen. Da bei Zugabe von mehr Schwefelsäure zur Eisessiglösung des Tetralinperoxyds die Abnahme der jodometrisch erhaltenen Werte noch viel schneller verläuft, nehmen wir an, daß bei der Destillation des Eisessigs mit übergegangene Schwefelsäure eine Umwandlung des Tetralinperoxyds verursacht. (In schwefelsäurefreiem, ganz reinem Eisessig verläuft die Abnahme langsamer.) Sauerstoffentwicklung wurde dabei nicht beobachtet. Die Reaktionsprodukte entfärben in sodaalkalischer Lösung Permanganat. Näher untersucht wurden sie jedoch noch nicht.

Literatur.

[1] Archbutt, S. L.: Analyst. **20**, 3 (1895); vgl. diese Z. **44**, 418 (1905); **58**, 420 (1919). — [2] Grossmann, H.: Chem. Ztg **29**, 137 (1905); vgl. diese Z. **44**, 418 (1905). — [3] Bosshard, E., u. E. Furrer: Helvet. chim. Acta **7**, 486 (1924); vgl. diese Z. **89**, 55 (1932). — [4] Seyb, E. jr., u. J. Kleinberg: Analytic. Chemistry **23**, 115 (1951). — [5] Stephanou, S. E., W. H. Schlechter, W. Argersinger jr. u. J. Kleinberg: J. Amer. chem. Soc. **71**, 1819 (1949). — [6] Milbauer, J., u. J. Dimmer: J. prakt. Chem. **98**, 1 (1918); vgl. diese Z. **58**, 419 (1919). — [7] Rupp, E., u. G. Siebler: Pharm. Zentralhalle **66**, 193 (1925); vgl. diese Z. **67**, 469 (1925/26). — [8] D'Ans, J., u. J. Mattner: Angew. Chem. **63**, 47 (1951). — [9] D'Ans, J., u. J. Mattner: Chem. Ztg **74**, 436 (1950). — [10] Kneip: Dissertation. Rostock 1915. — [11] z. B. Gelissen u. Hermans: Ber. **59**, 63 (1926). — [12] D'Ans, J., u. J. Mattner: unveröffentlicht. — [13] Criegee, R.: Fortschr. chem. Forschg Bd. I, **3**, 537 (1950). — [14] Criegee, R.: Liebigs Ann. **565**, 10 (1949).

Dr. J. Mattner, Anorg.-Chem. Institut der Technischen Universität, Berlin-Charlottenburg, Hardenbergstr. 34.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg im Breisgau.

Über den Nachweis von Arsen in Germaniumdioxyd.

Von

G. Brauer und H. Renner.

(Eingegangen am 15. Mai 1951.)

Bei der Isolierung des Germaniums aus Erzen und Rückständen erfolgt die Trennung dieses Elementes von seinem Begleiter Arsen durch Destillation des Tetrachlorids im Chlorstrom; Arsen bleibt in der Hauptmenge in der fünfwertigen Form nicht flüchtig zurück. Eine quantitative Trennung beider Elemente wird jedoch meist nicht in einem Trennungsgang erreicht. Man führt dies zumeist auf eine geringfügige Bildung des leicht flüchtigen Trichlorids gemäß $AsO_4^{---} + 8\,H^+ + 5\,Cl^- \rightleftharpoons AsCl_3 + Cl_2 + 4\,H_2O$ zurück; doch können die hier obwaltenden Verhältnisse nicht als völlig geklärt gelten und würden einer eingehenden besonderen Nachprüfung wert sein. Über die Vollständigkeit der Reinigung durch Destillation kann etwa die Prüfung des Germaniumdioxyds, das durch Hydrolyse des überdestillierten Tetrachlorids erhalten wird, auf Arsen Aufschluß geben. Im Bestreben, hierfür eine möglichst vorteilhafte Methode zu finden, wurden die bekannten Nachweisreaktionen für Arsen auf ihre Brauchbarkeit in Gegenwart überwiegender Mengen von Germanium geprüft. Nachweisreaktionen für Arsen, die auf der Bildung von Arsenwasserstoff beruhen (Prüfung nach Marsh oder Gutzeit), scheiden bei der vorliegenden Aufgabe von vornherein aus, da auch Germanium recht leicht ein flüchtiges Hydrid GeH_4 bildet, welches sich ähnlich verhält wie AsH_3. Von dieser Beschränkung sind frei die Proben von Bettendorf und von Reinsch; wir zogen diese daher in erster Linie heran und prüften zum Vergleich auch noch die von Abrahams und Müller[2, 3] angegebenen Erkennungsmöglichkeiten, die auf der intensiven Gelbfärbung des Arsensulfids beruhen.

I. Reinheitsprüfung der Testsubstanz.

Als reinstes Germaniumdioxyd stand ein Präparat* zur Verfügung, das mehrmals der Destillation im Chlorstrom unterworfen worden war. Eine zunächst wäßrige, dann stark salzsauer gemachte Lösung ergab mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag, der sowohl im Fällungsmedium, als auch getrocknet im Vergleich mit Bariumsulfat eine ganz schwach gelbliche Tönung hatte; bei oberflächlicher Betrachtung erschien der Niederschlag rein weiß. Nach der Ostwaldschen Farbskala[1] konnte die

* Ausgangsmaterial von Fa. Dr. W. Franke, Frankfurt/M., Gärtnerweg 41.

Färbung mit 24ba beziffert werden. Eine Verunreinigung mit sehr wenig Arsen schien danach nicht ausgeschlossen.

Da keine sichere chemische Methode bekannt war, GeO_2 auf seine Reinheit im Bezug auf As zu prüfen, wurde es neben As-haltigen Vergleichsproben im Quarz-Spektographen (Zeiß, Typ Qu 24) untersucht. Die Herstellung von Vergleichsproben erfolgte durch Aufschlämmen von festem GeO_2 in wäßriger Arsensäurelösung verschiedener Konzentration und sorgfältiges Eindampfen unter stetem Rühren. Einzelheiten gibt Tab. 1 wieder.

Tabelle 1. *Darstellung von Vergleichsproben.*

Nr.	GeO_2	H_3AsO_4-Lösung		As-Gehalt der Probe
		Volumen	Gehalt an As	
1	1 g	0,5 ml	10 mg/0,5 ml	1 %
2	1 g	0 5 ml	1 mg/0 5 ml	0,1 %
3	1 g	0,5 ml	0,1 mg/0,5 ml	0,01 %

Die spektroskopischen Aufnahmen wurden in der Reihenfolge vom niederen zum höheren Arsengehalt mit jeweils 10 mg Substanz gemacht. Zur Lichtanregung diente ein Wechselstromfunke zwischen 2 Kohleelektroden; die untere Elektrode nahm in einer Vertiefung die Substanz auf. Die Belichtungszeit betrug einheitlich 1 min, die Spaltöffnung 0,02 mm. Die Prüfung auf Arsen führten wir an den As-Analysen-Linien 2349,8 Å, 2288,1 Å, 2780,2 Å und 2860,5 Å durch.

Die Auswertung der Spektren ließ in den 3 genannten mit Arsen-Zusätzen versehenen Vergleichsproben, auch in der mit dem geringsten Arsengehalt von 0,01 % As, die Anwesenheit von Arsen deutlich erkennen. Dagegen ergab das verwendete Ausgangspräparat von GeO_2 keinerlei Spektrallinien des Arsens. Auch bei einer spektroskopischen Analyse von Germanium-Metall, das aus dem hier verwandten Dioxyd hergestellt worden war, ließ sich kein Arsen nachweisen. Da schon Dennis und Johnson[4] die spektroskopische Erkennbarkeit von 0.0005 % Arsen in GeO_2 beschreiben, glauben wir mit Sicherheit annehmen zu dürfen, daß unser Ausgangspräparat völlig frei von Arsen war.

II. Nachweis von Arsen neben Germanium durch die Bettendorf-Probe.

In einer ersten Versuchsreihe untersuchten wir die Brauchbarkeit der Bettendorfschen Arsenprobe für den Fall, daß Arsensäure neben einer rein wäßrigen Lösung von GeO_2 vorliegt.

In Tab. 2 sind Einzelheiten der Versuche angegeben. Die zu analysierenden Proben (jeweils 8 ml) wurden in Reagensgläsern mit einer Lösung von etwa 2 g Zinn(II)-chlorid in 7 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und aufgekocht. In den 3 letzten Spalten der Tab. 2 sind die auftretenden Reaktionen vermerkt. Offenbar hat man die Nachweisbarkeitsgrenze bei Probe 5 anzunehmen, so daß 0,1 mg Arsen auf Grund

Tabelle 2. *As-Nachweis nach* BETTENDORF *neben GeO_2 in wäßriger Lösung.* (Volumen der Analysenlösung je 8 ml. Reaktionszusatz jeweils 2 g Zinn(II)-chlorid und 7 ml konz. Salzsäure.)

Nr.	Ge mg	As mg	As-Gehalt in % bezogen auf Ge	As-Gehalt in % bezogen auf GeO_2	Reaktion nach einigen Minuten	Reaktion nach zwei Std	Reaktion nach zwei Tagen
1	25	—	—	—	—	—	—
2	25	0 012	0 05	0 03	—	—	—
3	25	0 025	0.1	0 07	—	—	—
4	25	0 05	0 2	0 14	—	—	brauner Meniskus
5	25	0 1	0.4	0 3	—	brauner Meniskus	
6	24.8	0.18	0.7	0 5	—		
7	24 8	0 2	0 8	0 55	—		
8	24.7	0 25	1 0	0.7	—		
9	24 6	0 37	1 5	1,0	—		brauner Niederschlag
10	24 5	0 5	2 0	1 4	—		
11	24 2	0 75	3 0	2 2	—	braune Trübung	
12	23.7	1.25	5.0	3.2	braune Trübung		

der BETTENDORF-Probe unter den beschriebenen Bedingungen gerade noch nachweisbar sind. Auf in der Lösung befindliches Germaniumdioxyd bezogen, entspricht dies einem Arsengehalt von 0,3 %. Diese Empfindlichkeit ließe sich bei gegebenem Reaktionsvolumen noch etwa um den Faktor 3 steigern, wenn man zu Lösungen überginge, die durch Anwendung erhöhter Temperatur an GeO_2 übersättigt, aber noch recht stabil sind. Die gebotenen Ansprüche an die gewünschte qualitative Nachweisreaktion erachten wir jedoch damit noch nicht als hinreichend erfüllt.

Eine für praktische Zwecke genügend hohe Empfindlichkeit des Arsennachweises im Germaniumdioxyd kann nur erreicht werden, wenn es gelingt, möglichst viel der zu untersuchenden Substanz in das Reaktionsmedium zu bringen. Ist z. B. Arsen etwa in Form irgendeiner säurelöslichen Verbindung adsorptiv an das pulverförmige GeO_2 gebunden und nicht in dessen Gitter eingebaut, so wird man daran denken, das Arsen lediglich von einer Aufschlämmung des festen GeO_2 abzulösen. Diesen Fall konnten wir an den Präparaten studieren, die für die spektroskopischen Untersuchungen (Abschnitt I) hergestellt waren und Arsensäure sicher im wesentlichen als Oberflächenadsorpt enthielten: 0,5 g festes Oxyd wurde mit 6 ml konzentrierter Salzsäure versetzt, in der eine Spatelspitze (etwa 2 g) Zinn(II)-chlorid gelöst war; darauf wurde kurz aufgekocht. Mit As-freiem, rein weißem GeO_2 verlief diese BETTENDORF-Probe negativ. Selbst nach Wochen zeigte sich nicht die geringste Farbänderung gegenüber einer Blindprobe, der kein Zinn(II)-chlorid zugegeben war. Die bei den spektroskopischen Untersuchungen verwendeten As-haltigen Präparate gaben jedoch hier alle die BETTENDORF-Reaktion; das aufgeschlämmte GeO_2 war gleichmäßig durch elementares Arsen mehr oder weniger stark gefärbt (Tab. 3).

Tabelle 3. *As-Nachweis nach* Bettendorf *in festem* GeO_2.

Nr.	As-Gehalt	Reaktion
1	—	Keine Verfärbung
2	0,01 %	nach Aufkochen und Stehenlassen noch deutliche Braunfärbung
3	0,1 %	nach Aufkochen Braunfärbung
4	1,0 %	sofort starke Braunfärbung

Dieses Nachweisverfahren konnte keinen Anspruch auf eine allgemeine Verwendbarkeit erheben, weil sicherlich Arsen in vielen anderen praktisch vorkommenden Fällen mehr oder weniger weitgehend in das GeO_2-Gitter eingebaut und im Gitterverband natürlich nicht ohne weiteres der Herauslösung und der Reduktion durch Zinn(II)-chlorid zugänglich ist.

Wir versuchten nun, die Nachweisempfindlichkeit dadurch zu steigern, daß wir anstrebten, eine wesentlich größere Menge Germaniumdioxyd als bei den vorigen Versuchen in dem gegebenen kleinen Reaktionsvolumen in Lösung zu bringen.

Es ist bekannt, daß GeO_2 kolloide oder übersättigte Lösungen zu bilden vermag, wenn man starke Lösungen der leicht löslichen Alkaligermanate rasch ansäuert, z. B. mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Derartige Lösungen von einer so hohen Konzentration wie wir als wünschenswert erachteten, erwiesen sich aber als sehr instabil und schieden rasch wieder GeO_2 aus, so daß mit ihnen keine Nachweisreaktionen durchgeführt werden konnten.

Untersuchungen über die Germanium-Tannin-Fällung[6] machten auf die Möglichkeit aufmerksam, GeO_2 in größerer Menge mit Hilfe von Komplexbildnern in Lösung zu halten. Daß dieser Weg auch im vorliegenden Falle beschritten werden kann, hat natürlich zur Voraussetzung, daß die verwendeten Komplexbildner die Bettendorf-Reaktion nicht nachteilig beeinflussen.

Aus Vorversuchen ergab sich, daß man mittels Oxalsäure eine erhebliche Menge GeO_2 recht gut in Lösung bringen kann. Unter zahlreichen geprüften Möglichkeiten erwies sich folgendes Vorgehen am einfachsten und sichersten: Etwa 0,5 g fein zerriebenes GeO_2 wurden in 5 ml Wasser aufgeschlämmt und nach Zufügen von etwa 10 Plätzchen Natriumhydroxyd (etwa 0,8 g) durch leichtes Erwärmen als Natriumgermanat gelöst. Dann wurden 5 ml gesättigte Oxalsäurelösung zugesetzt und schließlich 10 ml konzentrierte Salzsäure. Auf die hier angegebene Reihenfolge der Zusätze mußte geachtet werden; nur so wurden in jedem Falle klare Lösungen erhalten.

War das Germaniumdioxyd nicht sehr fein gepulvert, so lösten sich die größeren Partikel zu langsam in Natronlauge. Der Versuch, eine Auflösung des GeO_2 ohne Zuhilfenahme von NaOH zu erreichen, ging fehl. An Stelle von Oxalsäure konnte

auch Weinsäure verwendet werden, doch zeigte sich, daß die komplexbildende Wirkung der Oxalsäure in diesem Falle größer ist, als die der Weinsäure.

Die Stabilität der Lösungen gegen Salzsäurezusatz stieg mit der Oxalsäurekonzentration an. Bei der oben beschriebenen Anweisung wurde bewußt ein Oxalsäureüberschuß zugegeben, um die erhaltene Lösung mit Sicherheit für mehrere Tage zu stabilisieren*. Für die BETTENDORF-Probe war keiner der Reaktionspartner störend, wie in besonderen Versuchen nachgeprüft wurde.

Aus der umfangreichen Reihe der Versuche, die zu den vorstehend beschriebenen Aussagen und Anweisungen führten, sollen im folgenden in Tab. 4 diejenigen noch besonders herausgegriffen werden, welche über

Tabelle 4. *As-Nachweis nach* BETTENDORF *neben Germanium in oxalsaurer Lösung.*

Nr.	As-Gehalt %	Reaktion nach einigen Minuten	nach 2 Stunden	nach 12 Stunden
1	0,001	—	—	sehr geringer dunkelbrauner Niederschlag
2	0,005	—	sehr schwache dunkelbraune Trübung	geringer dunkelbrauner Niederschlag
3	0,01	—	schwache	dunkelbrauner Niederschlag
4	0,02	—	dunkelbraune Trübung	
5	0,05	—	deutliche	
6	0,1	—	dunkelbraune Trübung	

die hier vornehmlich interessierende Empfindlichkeit des Arsennachweises mit der BETTENDORF-Reaktion Auskunft geben. An die oben beschriebene Vorschrift zur Auflösung von Germaniumdioxyd in Oxalsäure-Salzsäure ließ sich ohne weiteres ein Zusatz von 2 g Zinn(II)-chlorid in Form einer klaren Lösung in etwa 2 ml konzentrierter Salzsäure und ein kurzes Aufkochen anschließen. Man kann aus Tab. 4 ablesen, daß auf die beschriebene Art in Germaniumdioxyd noch 0,01 % Arsen, eventuell auch noch geringere Mengen eindeutig nachgewiesen werden können.

III. Nachweis von Arsen neben Germanium durch die REINSCH-Probe.

Bei diesem Verfahren des Arsennachweises wird davon ausgegangen, daß sich beim Erhitzen einer salzsauren, arsenhaltigen Lösung, die frei von oxydierenden Substanzen ist, mit blankem Kupferblech auf diesem elementares Arsen abscheidet. Nach dem Trocknen kann dies Arsen im Reagensglas an die Glaswand übersublimiert werden; bei stärkerem Erhitzen sublimiert es als As_2O_3.

* Nach unseren Versuchen wäre der empirische Minimalbetrag 2,5 ml gesättigte Oxalsäurelösung für 0,5 g GeO_2, wenn gleichzeitig nicht mehr als 10 ml konz. Salzsäure zugefügt werden.

Ein Parallelversuch mit Germanium an Stelle von Arsen, der negativ ausfiel, zeigte, daß die Reaktion als Grundlage einer qualitativen, unter Umständen empfindlichen As-Ge-Trennung dienen könnte. Doch wurde wegen des größeren experimentellen Aufwands, der Reaktionsträghe t bei As(V)-Verbindungen und wegen der Störung durch Antimon auf eine Ausarbeitung des Verfahrens verzichtet. Die Reinsch-Probe schien der Bettendorf-Probe in ihrer praktischen Anwendung unterlegen zu sein.

IV. Nachweis von Arsen neben Germanium durch Gelbfärbung der Sulfidfällung.

H. J. Abrahams und J H. Müller[2] geben an, daß Arsensulfid bis zu einem Mindestgehalt von 0,2 % in Germaniumsulfid durch seine gelbe Farbe erkannt werden kann. Diese Aussage wurde im Hinblick auf eine Anwendung für den Arsennachweis nachgeprüft.

Die Fällung der gemischten Sulfide von Germanium und Arsen wurde unter Einhaltung der von Abrahams und Müller beschriebenen Bedingungen, d. h. mit dreiwertigem Arsen und Schwefelsäure durchgeführt. Die Sulfidfällung erfolgte durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Kälte während einer Dauer von 10 min. Die Versuchsdaten sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tabelle 5. *Gemeinsame Fällung von GeS_2 und As_2S_3.*

Nr.	GeO_2 mg	As_2O_3 mg	Ge mg	As mg	As-Gehalt bez. auf Ge %	konz. H_2SO_4 ml	$(NH_4)_2SO_4$ g	Gesamt-Volumen ml
1	121	—	84	—	—	4,5	1.0	30
2	121	0 06	84	0 04	0,05			
3	121	0 11	84	0 08	0 1			
4	121	0 17	84	0 13	0.16			
5	121	0,28	84	0,21	0,25			

Die ausgefallenen Niederschläge zeigten mit steigendem Arsengehalt eine zunehmend gelbliche Tönung, deren Unterscheidung von der Farbe des reinen GeS_2 jedoch solchen subjektiven Schwankungen der Beobachtung zu unterliegen schien, daß wir keine genaue Grenze für die Erkennbarkeit von Arsen unter diesen Bedingungen anzugeben vermögen. Es ist aber einem geübten Beobachter sicherlich möglich, 0,2 % As(III) zu erkennen, wie Abrahams und Müller angeben.

Da zu Beginn der Untersuchungen die Originalarbeit von Abrahams und Müller nicht zur Verfügung stand, sondern nur ein Kurzreferat, aus dem die Dreiwertigkeit des Arsensulfids und Einzelheiten der Fällungsbedingungen nicht hervorgingen, führten wir auch eine Versuchsreihe unter Verwendung von fünfwertigem Arsen durch. Diese Nachprüfung schien auch noch deshalb vorteilhaft, weil ein durch Destillation im Chlorstrom gereinigtes GeO_2 mitgeschlepptes Arsen voraussichtlich in der fünfwertigen Stufe enthält. Bei diesen Versuchen

geschah die Fällung der gemischten Sulfide nach den in Tab. 6 angegebenen Bedingungen. Ein kräftiger Strom von Schwefelwasserstoff wurde in der Kälte 15 min lang eingeleitet, dann wurden die Fällungsgefäße dicht verschlossen und unter H_2S-Atmosphäre über Nacht stehen gelassen.

Tabelle 6. *Gemeinsame Fällung von GeS_2 und As_2S_5.*

Nr.	Ge mg	As mg	As-Gehalt in % bez. auf Ge	As-Gehalt in % bez. auf GeO_2	konz. HCl ml	Gesamtvolumen ml
1	25	—	—	—	15	etwa 23
2	25	0 0·2	0,05	0,03		
3	25	0 025	0,1	0,07		
4	25	0 05	0,2	0,14		
5	25	0,1	0,4	0,3		
6	24 8	0,'8	0,7	0,5		
7	24,8	0 2	0,8	0,55		
8	24,7	0,25	1,0	0,7		
9	24.6	0,37	1,5	1,0		
10	24 5	0 5	2,0	1,4		
11	24,2	0,75	3,0	2,2		
12	2),7	1.25	5,0	3,2		

Eine deutlich wahrnehmbare Gelbfärbung im Vergleich zur reinen GeS_2-Fällung konnte noch bei einem Arsengehalt von 0,4%, bezogen auf Ge, festgestellt werden (Nr. 5). Nach 14tägigem Stehen bildete sich bei allen Proben bis zum Mindestgehalt von 0.2% Arsen (Nr. 4) an der Oberfläche des abgesetzten Sulfidniederschlags eine etwas intensiver gelb gefärbte Schicht, hervorgerufen durch nachträglich ausgefallenes As_2S_5.

Unter gewissen Bedingungen ist es danach möglich, Arsen in der drei- und in der fünfwertigen Form neben Germanium in wäßriger Lösung an einer gelblichen Färbung der gemischten Sulfidfällung zu erkennen. Die Empfindlichkeit der Reaktion, wie naturgemäß auch ihre Spezifität, sind jedoch nicht sehr groß.

V. Nachweis von Arsen neben Germanium durch Sulfidfällung in Anwesenheit von F^-.

J. Müller[3] beschrieb eine Methode zur quantitativen Bestimmung von dreiwertigem Arsen neben einem großen Überschuß von Germanium, deren erste Stufe, die Trennung von Arsen und Germanium, auf der Fällung von As_2S_3 aus stark fluorwasserstoffsaurer Lösung beruht, in der Germanium als stabiler Komplex GeF_6^{--} vorliegt und in dieser Form nicht durch H_2S fällbar ist.

Durch eine besondere Versuchsreihe überzeugten wir uns davon, daß in schwefelsauren, ammoniumsulfathaltigen Lösungen von As_2O_3, welche den Bedingungen der Versuche aus Tab. 5 entsprachen, jedoch kein

Germanium enthielten, noch eine Mindestmenge von 0,075 mg As als As_2S_3 eindeutig erkennbar ist.

Hierauf wurde genau nach den Angaben von Müller die Empfindlichkeit der As_2S_3-Fällung in fluorwasserstoffsaurem, germaniumhaltigem Medium nachgeprüft. Tab. 7 gibt Einzelheiten wieder. Als Reaktionsgefäße dienten Platintiegel; Schwefelwasserstoff wurde durch ein paraffiniertes Glasrohr jeweils 1 Std lang eingeleitet. Nach anschließendem halbstündigen Stehen wurde unter Verwendung eines Bakelittrichters filtriert; auf einem weißen Filter war das Arsensulfid besser sichtbar, als in dem Platingefäß. Die Angabe von Müller konnte bestätigt werden: 0,1 mg As war gerade noch nachzuweisen; die Empfindlichkeit der As_2S_3-Fällung wird also durch HF oder GeF_6^{--} praktisch nicht beeinflußt.

Tabelle 7. *Fällung von As_2S_3 neben GeF_6^{--} in flußsaurem Medium.*

Nr.	GeO_2 g	As mg	As-Gehalt bez. auf GeO_2 %	Flußsäure 35—45%ig ml	Gesamtvolumen ml	Reaktion
1	1	0,1	0,01	10	20	sehr geringer As_2S_3-Nd.
2	1	0,3	0,03	10	20	deutlicher As_2S_3-Nd.

Es blieb für unsere spezielle Problemstellung jedoch noch die Frage offen, ob auch fünfwertiges Arsen in der eben beschriebenen Weise nachgewiesen werden könnte. Bei den hierüber durchgeführten Versuchen wurde gegenüber den Fällungsbedingungen bei dreiwertigem Arsen lediglich die Einleitungsgeschwindigkeit von Schwefelwasserstoff verstärkt. Bei keinem der Einzelversuche, in denen der As-Gehalt von 0—3 mg Arsen, d. h. 0—0,3%, bezogen auf GeO_2, variiert wurde, trat eine Sulfidfällung auf, auch nicht nach 12stündigem Stehen.

Dies erschien nicht überraschend, da die Existenz komplexer Fluoarseniate und deren weitgehende Beständigkeit gegen H_2S bekannt ist[5]. Zwar erhielten wir bei 1stündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von 50 mg As(V) in 20 ml etwa 20%iger Flußsäure eine geringe Ausfällung von As_2S_5, doch war diese Niederschlagsbildung offenbar nicht geeignet, um darauf eine Nachweisreaktion zu gründen.

Für den Nachweis von dreiwertigem Arsen erwies sich, wie erwähnt, die beschriebene Methode als recht geeignet. Da 0,1 mg Arsen noch sicher erkannt werden kann, liegt die Empfindlichkeit bei der Verwendung von 1 g GeO_2 bei 0,01% As; durch Anwendung größerer Einwagen wäre unschwer noch eine Empfindlichkeitssteigerung möglich. Das Erfordernis der Verwendung von flußsäureresistenten Gefäßen macht jedoch das Verfahren etwas umständlich.

Zusammenfassung.

Es werden verschiedene Nachweismethoden für Arsen in Germaniumdioxyd untersucht. Die BETTENDORF-Probe in einer oxalsauren Lösung von Germaniumdioxyd erwies sich unter den geprüften Möglichkeiten als allgemein verwendbar und in der Versuchsführung am einfachsten. Der Nachweis in fluorwasserstoffsauren Lösungen kann ebenfalls als hochempfindlich bezeichnet werden, ist aber an die Bedingung geknüpft, daß Arsen in der dreiwertigen Form vorliegt. Für beide Methoden ist die Empfindlichkeitsgrenze im normalen Reaktionsvolumen beim Reagensglasversuch zu 0,01 % Arsen in Germaniumdioxyd anzusetzen.

Literatur.

[1] Kleine Farbmeßtafel nach W. OSTWALD. Göttingen, Muster-Schmidt 1939. — [2] ABRAHAMS, H. J., u. J. H. MÜLLER: J. Amer. chem. Soc. **54**, 86 (1932); vgl. diese Z. **93**, 156 (1933). — [3] MÜLLER, J. H.: J. Amer. chem. Soc. **43**, 2549 (1921); vgl. diese Z. **65**, 465 (1924/25). — [4] DENNIS, L. M., u. E. B. JOHNSON: J. Amer. chem. Soc. **45**, 1380 (1923). — [5] ABEGGS Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. III.3 S. 536 (1907). [6] BRAUER, G., u. H. RENNER: diese Z. **133**, 401 (1951).

Prof. Dr. G. BRAUER, Freiburg i. Br., Albertstr. 21.

Aus dem anorganisch-analytischen Forschungslaboratorium der Chemischen Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich.

Beiträge zur analytischen Bestimmung der verschiedenen Phosphate nebeneinander. I.

Von

W. DEWALD und H. SCHMIDT.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 20. Juni 1951.)

1. Vorschlag zur Verbesserung der Pyrophosphat-Bestimmung nach BRITSKE-DRAGUNOW.

BRITSKE und DRAGUNOW[1] haben als erste Pyrophosphat titrimetrisch bestimmt: Sie gaben zu der gegen Bromphenolblau neutralen Lösung von $H_2P_2O_7^{2-}$ Zinksulfat und titrierten die nach

$$H_2P_2O_7^{2-} + 2\,Zn^{2+} = Zn_2P_2O_7 + 2\,H^+$$

freiwerdende Säure mit 0,1 n Natronlauge gegen Bromphenolblau. Sie führten die Pyrophosphat-Bestimmung auch in Gegenwart von Ortho- und Metaphosphorsäure durch. WURZSCHMITT und SCHUHKNECHT[2] ziehen dem Zinksulfat Zinkammoniumjodid vor und benutzen einen Mischindicator. Sie beobachten, daß die nach der oben angeschriebenen Gleichung verlaufende Reaktion nicht genau stöchiometrisch ist und

titrieren deshalb zur Ermittlung des empirischen Faktors jedesmal reines $Na_4P_2O_7$. Gerber und Miles[3] führen die Titration wie Britske und Dragunow durch, wenden aber statt des Farbindicators eine potentiometrische p_H-Einstellung an: Sie fügen Zinksulfatlösung, die mittels Salzsäure auf p_H 3,8 gebracht wurde, zu der ebenso auf p_H 3,8 eingestellten zu analysierenden Lösung und titrieren dann die freiwerdende Säure mit 0,1 n Natronlauge, bis wieder p_H 3,8 erreicht ist. Auch sie machen die Beobachtung, daß die Reaktion nicht genau stöchiometrisch verläuft und bestimmen wie Wurzschmitt und Schuhknecht den empirischen Faktor, indem sie reines $Na_4P_2O_7$ unter den gleichen Testverhältnissen titrieren. Bell[4], der im Prinzip genau so wie Gerber und Miles titriert und eine Methode zur Bestimmung von Pyro- und Tripolyphosphat nebeneinander beschreibt, spricht nicht von solchen Schwierigkeiten, wie sie Wurzschmitt und Schuhknecht sowie Gerber und Miles angeben, und führt keine Kontrollbestimmung mit reinem $Na_4P_2O_7$ durch.

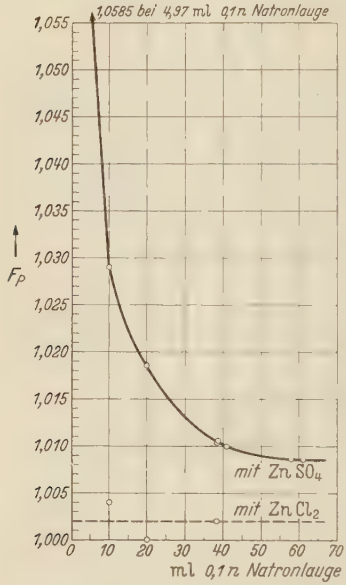

Abb. 1. Potentiometrierfaktor.

Wir arbeiteten zunächst die Angaben von Bell (a. a. O.) nach. Das von uns verwendete Pyrophosphat war aus analysenreinem $Na_4P_2O_7 \cdot 10\,H_2O$ (Merck) durch Trocknen und schwaches Glühen in einer Platinschale hergestellt worden. Es hatte einen P_2O_5-Gehalt von 53,3% (theoretisch 53,3$_9$%). Fällung als $Zn_2P_2O_7$ bei p_H 3,8 und Überführen in $Mg_2P_2O_7$ ergab einen Gehalt an $Na_4P_2O_7$ von 99,6%, Wägung als $Zn_2P_2O_7$ (weniger genau) einen Gehalt von 100,0%. Statt $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$, von dem Bell eine 12,5%ige Lösung verwendete, hatten wir $ZnSO_4 \cdot H_2O$ (purissimum, Merck) zur Verfügung, von dem wir eine Lösung äquivalenter Konzentration ansetzten.

0,1 n Salzsäure stellten wir mit analysenreiner, getrockneter Soda gegen Methylrot ein, 0,1 n Natronlauge mit 0,1 n Salzsäure gleichfalls gegen Methylrot. Zur potentiometrischen Titration verwendeten wir das „Pehavi" von Hartmann und Braun und arbeiteten mit Chinhydronelektrode.

Wir stellten zunächst fest, daß nach Bell[4] immer zu wenig Pyrophosphat gefunden wurde, und zwar war der relative Fehler um so größer, je geringer die zu bestimmende Menge $Na_4P_2O_7$ war. Eine nähere Untersuchung dieser Erscheinung zeigte, daß dies nicht auf unvollständige Ausfällung von $Zn_2P_2O_7$ zurückzuführen war. Fügten wir nämlich zu reinem Wasser, das mit etwas Salzsäure auf p_H 3,8 gebracht worden war (im folgenden einfach „Wasser von p_H 3,8" genannt),

Zinksulfat von p_H 3.8, so zeigte diese Mischung jetzt einen höheren p_H-Wert. Diese Tatsache brachte uns auf den Gedanken, daß der Fehler gar nicht bei der oben angeschriebenen Reaktion zu suchen sei. Wir führten deshalb folgenden Testversuch durch: Zu 70—95 ml Wasser von p_H 3.8 fügten wir 70 ml Zinksulfatlösung der obigen Konzentration von p_H 3.8 hinzu und danach 30—5 ml 0,1—0,2 n Salzsäure, deren Gehalt mit 0,1 n Natronlauge gegen Methylrot bestimmt worden war. Nach einigen Minuten wurde die Lösung mit 0,1 n Natronlauge titriert, bis wieder p_H 3.8 erreicht war. Es zeigte sich, daß auch hier Minusfehler von der gleichen Größenordnung wie bei der Pyrophosphatbestimmung auftraten. Wir führten deshalb den sogenannten „Potentiometrierfaktor" ein, als den wir den Quotienten

$$\frac{\text{ml NaOH, von x Milliäqu. HCl gegen Methylrot verbraucht}}{\text{ml NaOH, von x Milliäqu. HCl bei der oben beschriebenen potentiometrischen Titration verbraucht}}$$

definieren.

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt, der variable Potentiometrierfaktor *Fp* ist in Abhängigkeit von der verbrauchten NaOH-Menge graphisch dargestellt (Abb. 1).

Tabelle 1. *Potentiometrierfaktor Fp.*

ml Salzsäure vorgelegt d. ungefähren Stärke	ml 0,1 n Natronlauge verbr. gegen Methylrot*)	ml 0,1 n Natronlauge unter Bedingungen d. Titration nach Britske-Dragunow verbr.*)	F_P
5 · 0,1 n	$4{,}97_5$	4,70	$1{,}058_5$
10 · 0,1 n	9,88	9,60	1,029
20 · 0,1 n	19,76	19,40	$1{,}018_6$
20 · 0,2 n	38,18	37,80	$1{,}010_3$
	38,40 ·	38,00	$1{,}010_5$**
	40,80	40,40	$1{,}009_9$**
30 · 0,2 n	57,60	57,10	$1{,}008_7$
	61,07	60,55	$1{,}008_6$**

* Mittelwerte aus Parallel-Bestimmungen.
** Wiederholung nach mehreren Tagen.

Mit dem aus diesem Schaubild abgelesenen Faktor wurde jeweils bei der Pyrophosphatbestimmung, die im übrigen genau nach den Bellschen Angaben durchgeführt wurde, das Ergebnis multipliziert. Die Resultate sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Man sieht, daß diese Methode brauchbare Ergebnisse liefert und gleichzeitig, daß die von Wurzschmitt und Schuhknecht wie von Gerber und Miles[3] empfohlene Teststellung gegen reines $Na_4P_2O_7$ nur dann richtige Ergebnisse liefern kann, wenn dabei die gleiche Menge

NaOH verbraucht wird wie bei der jeweiligen Bestimmung des unbekannten Gehalts von $Na_4P_2O_7$, was beide Autoren nicht ausdrücklich betonen. Unsere Methode hat ferner den Vorteil, daß auf reines $Na_4P_2O_7$ als Testsubstanz verzichtet werden kann.

Tabelle 2. *Bestimmung von Pyrophosphat.*

Vers. Nr.	pH	Einw. in mg	ml 0,1 n Natronlauge verbr.	% $Na_4P_2O_7$ unkorrig.	% $Na_4P_2O_7$ mit F_P korrig.
1	3,8	100,0	7,22*	$95,5_2$	$99,8_2$
2		194,1	14,37	$97,9_5$	$100,1_6$
3		200,0	14,77*	$97,7_0$	$99,8_9$
4		300,0	22,31	$98,3_9$	$100,0_8$
5		355,3	26,47	$98,6_0$	$100,0_4$
6		400,0	29,85*	$98,7_3$	$100,0_3$
7		497,2	37,10	$98,7_0$	$99,7_3$
8		500,0	37,31*	$98,7_2$	$99,7_5$
9		600,0	44,72*	$98,6_1$	$99,5_3$
10		663,5	49,30	$98,3_0$	$99,1_8$
11		700,0	52,05*	$98,3_7$	$99,2_6$
12	3,6	509,6	37,80	$98,1_0$	$99,1_0$
13	4,0	492,8	36,60	$98,3_0$	$99,3_4$

* Mittelwerte aus Parallel-Bestimmungen.

Zum Schluß soll noch die genaue Arbeitsvorschrift angegeben werden:

Man löse 0,5 g der auf Pyrophosphat zu untersuchenden Probe, die frei sein muß von Poly- und sogenanntem Hexametaphosphat, in einem 250 ml-Becherglas mit 100 ml H_2O, stelle das Glas auf die Titrationsanordnung, rühre etwa 2 min lang und füge 1 n Salzsäure bzw. 0,1 n Natronlauge zu, bis der p_H-Wert genau 3,8 beträgt, füge 70 ml 12,5%ige Lösung von $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$, die vorher ebenso auf p_H 3,8 gebracht worden war, zu, rühre etwa 2 min und titriere dann langsam mit 0,1 n Natronlauge auf p_H 3,8 zurück. Den NaOH-Verbrauch multipliziere man mit dem aus dem Schaubild abgelesenen „Potentiometrierfaktor". 1 ml 0,1 n Natronlauge entspricht 13,23 mg $Na_4P_2O_7$.

Tabelle 3. *Potentiometrierfaktor unter Verwendung von Zinkchlorid.*

ml Salzsäure vorgel. d. ungefähren Stärke	ml 0,1 n Natronlauge verbr. gegen Methylrot*)	ml 0,1 n Natronlauge unter Bedingungen d. Titration nach Britske-Dragunow verbr.*)	F_P
10 · 0,1 n	9,95	9,91	1,004
20 · 0,1 n	19,90	19,90	1,000
20 · 0,2 n	38,40	38,32	1,002

* Mittelwert aus Parallel-Bestimmung.

Hat man das Schaubild nicht zur Verfügung, so kann man den zu verwendenden Faktor wie folgt bestimmen:

Nach Durchführung der Pyrophosphat-Bestimmung titriere man eine bestimmte Menge 0,1—0,2 n Salzsäure mit 0,1 n Natronlauge, so daß gerade etwa die gleiche

Menge NaOH verbraucht wird wie bei der Pyrophosphat-Bestimmung, und zwar einmal gegen Methylrot (a ml NaOH-Lösung verbraucht), das andere Mal folgendermaßen: Zu 70–95 ml H_2O von p_H 3,8 gebe man 70 ml der Zinksulfatlösung von p_H 3,8, füge die gleiche Menge Salzsäure wie bei der vorigen Titration hinzu und titriere nach etwa 2-minütigem Rühren mit 0,1 n Natronlauge auf p_H 3,8 (Verbrauch $= b$ ml). Mit dem Quotienten a/b multipliziere man das Ergebnis der Pyrophosphat-Bestimmung.

Tabelle 4. *Pyrophosphatbestimmung mit Zinkchlorid.*

Vers. Nr.	Einw. in mg	ml 0,1 n Natronlauge verbr.	% $Na_4P_2O_7$ unkorrig.	% $Na_4P_2O_7$ mit F_P korrig.
14	100,0	7,39*	$97,7_7$	$97,9_7$
15	200,0	14,95*	$98,8_9$	$99,0_9$
16	204,8	15,40	$99,5_0$	$99,7_0$
17	300,0	22,30*	$98,3_4$	$98,5_4$
18	349,2	26,15	$99,1_0$	$99,3_0$
19	400,0	29,90*	$98,8_9$	$99,0_9$
20	498,1	37,37	$99,3_0$	$99,5_0$
21	500,0	37,56*	$99,3_9$	$99,5_8$
22	500,6	37,42	$98,9_0$	$99,1_0$
23	600,0	45,23*	$99,7_3$	$99,9_3$
24	652,0	48,75	$98,9_0$	$99,1_0$
25	700,0	52,51*	$99,2_4$	$99,4_4$

* Mittelwerte aus Parallel-Bestimmungen.

Im Anschluß daran versuchten wir, das Zinksulfat durch die äquivalente Menge Zinkchlorid zu ersetzen und ermittelten auch hier den Potentiometrierfaktor. Dieser war hier sehr klein und kaum von praktischer Bedeutung (Tab. 3). Die in Tab. 4 zusammengestellten Ergebnisse zeigen jedoch, daß man mit $ZnCl_2$ keine so gut reproduzierbaren Werte erhält wie mit Zinksulfat.

2. Die Bestimmung von Pyrophosphat und Trimetaphosphat nebeneinander.

Wie schon die oben genannten Autoren feststellten, wird die Pyrophosphat-Bestimmung nach Britske und Dragunow durch die Gegenwart von Trimetaphosphat nicht beeinträchtigt.

Wir verwendeten ein in unserer Firma labormäßig hergestelltes Präparat von $(NaPO_3)_3$, das einen P_2O_5-Gehalt von $69,5_0$ % (theoretisch $69,6_1$ %) hatte und mit $BaCl_2$ weder in saurer, noch in alkalischer Lösung einen Niederschlag gab.

Die Pyrophosphat-Bestimmung wurde in den Gemischen mit Trimetaphosphat einerseits titrimetrisch nach der oben beschriebenen Methode und andererseits gravimetrisch (Auswaage als $Zn_2P_2O_7$) nach Bell[4] durchgeführt. Im Filtrat wurde nach Eindampfen mit HNO_3 die Fällung mit $MgCl_2$ in Gegenwart von Ammoncitrat-Lösung wie üblich vorgenommen. Die Ergebnisse in Tab. 5 zeigen, daß die

Trimetaphosphat-Bestimmung zum Teil zu hoch ausfiel. Eine qualitative Untersuchung ergab, daß die Niederschläge Zink enthielten, daß also bei dem großen Überschuß von Zinksulfat die Ammoniumcitrat-Lösung die Mitfällung von NH_4ZnPO_4 nicht mehr ganz zu verhindern imstande ist. Es ist deshalb eine Umfällung nötig.

Tabelle 5. *Bestimmung von Pyrophosphat und Trimetaphosphat nebeneinander.*

Vers. Nr.	Einwaage $Na_4P_2O_7$	Einwaage $(NaPO_3)_3$	ml NaOH-Lsg. verbr.	$Na_4P_2O_7$ als $Zn_2P_2O_7$ mg	$(NaPO_3)_3$ als $Mg_2P_2O_7$ mg	Gefunden % $Na_4P_2O_7$ titr.	Gefunden % $Na_4P_2O_7$ grav.	Gefunden % $(NaPO_3)_3$
26	100,0 mg	900,0 mg						
	10,0%	90,0%	7,34	—	994,2*	$10,1_2$	—	$91,0_9$
27	100,0 mg	400,0 mg						
	20,0%	80,0%	7,34	114,2	441,0*	$20,2_1$	$19,9_3$	80,8
28	194,0 mg	313,5 mg						
	$38,2_5$%	$61,7_5$%	14,48	220,4	—	38,5	37,9	—
29	218,4 mg	300,0 mg						
	$42,1_3$%	$57,8_7$%	16,10	250,4	—	$41,9_7$	$42,1_6$	—
30	290,6 mg	194,6 mg						
	59,5%	40,1%	21,65	336,7	—	60,1	60,6	—
31	310,2 mg	203,6 mg						
	$60,3_7$%	$39,6_3$%	23,00	354,2	221,8	60,2	$60,1_7$	$39,5_5$
32	390,3 mg	118,3 mg						
	$76,7_5$%	$23,2_5$%	29,15	446,9	—	77,0	76,7	—
33	400,0 mg	100,0 mg						
	80,0%	20,0%	29,68	456,0	111,0	79,4	$79,3_8$	$20,1_4$

* Die Niederschläge enthalten Zink.

Literatur.

[1] Britske, E. V., u. S. S. Dragunow: J. Chem. Ind. (Moskau) **4**, 49 (1927); vgl. diese Z. **74**, 313 (1928). — [2] Wurzschmitt, B., u. W. Schuhknecht: Z. angew. Chem. **52**, 711 (1939). — [3] Gerber, A. B., u. F. T. Miles: Ind. Chem. **13**, 406 (1941). — [4] Bell, R. N.: Analytic. Chemistry **19**, 97 (1947).

Dr. W. Dewald, Wiesbaden-Biebrich, Frankfurter Str. 47.

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der technischen Universität in Budapest.

Ascorbinometrische Jodat- und Jodidbestimmung.

Von

Ladislaus Erdey, Andreas Bodor und Helene Buzás.

Mit 3 Textabbildungen.

(*Eingegangen am 19. April 1951.*)

Viele oxydierende Stoffe kann man maßanalytisch direkt mit einer Ascorbinsäuremaßlösung bestimmen[1]. Über die Eisen(III)-[2] und die Chloratbestimmung[3] berichteten wir bereits in früheren Mitteilungen.

Jodat kann man sehr einfach mit Ascorbinsäure bestimmen, indem man mit überschüssigem Kaliumjodid in saurer Lösung äquivalentes Jod frei macht und dieses mit der Ascorbinsäure-Lösung titriert:

$$HJO_3 + 5\,HJ = 3\,J_2 + 3\,H_2O$$
$$3\,J_2 + 3\,C_6H_8O_6 = 6\,HJ + 3\,C_6H_6O_6$$
$$HJO_3 + 3\,C_6H_8O_6 = HJ + 3\,C_6H_6O_6 + 3\,H_2O$$

Dieses Verfahren unterscheidet sich von den üblichen jodometrischen Bestimmungen nur dadurch, daß man Ascorbinsäure statt Thiosulfat zur Jodtitration verwendet. Es ist ein schnelles und genaues Verfahren. Wir benützten es zur Faktorbestimmung der Ascorbinsäurelösung. Nachteile sind der große Verbrauch an Kaliumjodid (etwa 1,5—2 g je Bestimmung) und weiter der Umstand, daß durch die Zugabe des Kaliumjodids der Jodgehalt der Lösung in unbestimmter Weise vermehrt wird, wodurch die Bestimmung mit derselben Lösung nicht mehr zu wiederholen ist.

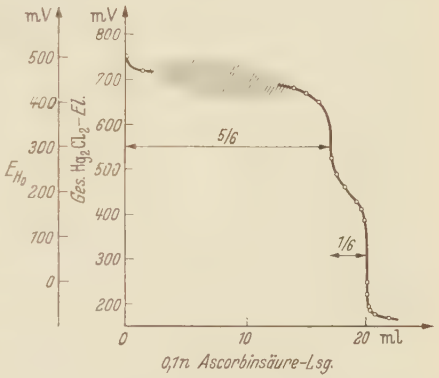

Abb. 1. Titrationskurve von Jodat mit Ascorbinsäure.

Diese Gründe veranlaßten uns, eine direkte reduktometrische Bestimmung mit Hilfe der Ascorbinsäure auszuarbeiten, bei welcher man eine Zugabe von Jodsalzen völlig vermeidet.

Direkte Jodatbestimmung. Zur Reduktion von Jodat zu Jodid ist nach Lage der Redoxnormalpotentiale sowohl Thiosulfat als auch Ascorbinsäure geeignet:

$$JO_3^- + 6\,H^+ + 6\,e \rightleftharpoons J^- + 6\,H_2O \ldots E_1 = +\,1{,}085\ V \quad (1)$$
$$2\,S_2O_3^{--} \rightleftharpoons S_4O_6^{--} + 2\,e \ldots\ldots\ldots E_2 = +\,0{,}17\ V \quad (2)$$
$$C_6H_8O_6 \rightleftharpoons C_6H_6O_6 + 2\,H^+ + 2\,e \ldots\ldots E_3 = \text{cca.} +\,0{,}19\ V \quad (3)$$

Das nach (1) entstandene Jodid setzt sich in saurer Lösung mit dem vorhandenen Jodat zu Jod um:

$$5\,J^- + JO_3^- + 6\,H^+ \rightleftharpoons 3\,J_2 + 3\,H_2O \quad (4)$$

Der Verlauf der Jodatreduktion mit Ascorbinsäure kann durch potentiometrische Titration gut veranschaulicht werden. Die Bestimmung muß aber sehr langsam durchgeführt werden, sonst übertitriert man leicht.

Die Potentialkurve (Abb. 1) besitzt zwei Wendepunkte. Die erste Wendung ergibt sich, wenn $^5/_6$ der äquivalenten Menge Maßflüssigkeit

(20,20 ml) verbraucht wurden. Jodat ist bei diesem Werte (16,85 ml) vollständig nach der Gleichung:

$$2\,HJO_3 + 5\,C_6H_8O_6 = 5\,C_6H_6O_6 + J_2 + 6\,H_2O \qquad (5)$$

zu Jod reduziert. Die zweite Wendung folgt dann bei dem erwarteten Äquivalenzpunkt. Nach der Gleichung:

$$J_2 + C_6H_8O_6 = C_6H_6O_6 + 2\,HJ$$

sind zum Reduzieren des entstandenen Jods noch zwei Äquivalente der Ascorbinsäure nötig. Die Gleichung:

$$HJO_3 + 3\,C_6H_8O_6 = 3\,C_6H_6O_6 + HJ + 3\,H_2O \qquad (6)$$

stellt also den vollständigen Ablauf der Reaktion dar.

Wird aber das gebildete Jodid in einer Komplexform gebunden, so kann sich die Reaktion (4) nicht abspielen. Dadurch ist es möglich, die Titration ohne Jodausscheidung auszuführen. Wir fanden Quecksilber(II)-salze zur Bindung von Jodid-Jod sehr geeignet. Es bilden sich die sehr wenig dissoziierten HgJ_4^{2-}-Ionen und man erhält bei der potentiometrischen Titration eine Potentialkurve mit einem einzigen Wendepunkt, bei dem nach Gleichung (6) zu erwartenden Verbrauch an Maßflüssigkeit (Abb. 2).

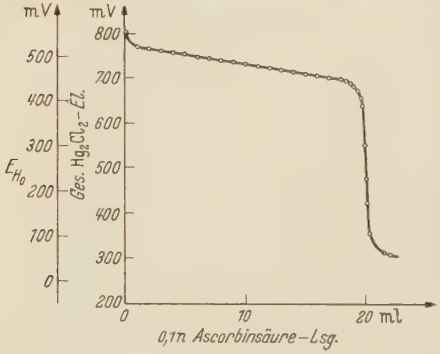

Abb. 2. Titrationskurve von Jodat mit Ascorbinsäure in Gegenwart von Quecksilber(II)-salz.

Endpunktsindikation. Wir wollten für die praktische Jodatbestimmung das potentiometrische Verfahren vermeiden, das zwar sehr genau, aber doch zu weitläufig und umständlich ist. Stärkelösung konnten wir bei unserem direkten Jodatbestimmungsverfahren nicht als Indicator benützen, da sich während der Bestimmung nicht einmal vorübergehend elementares Jod bildet. Doch gibt das zur Jodidbindung zugesetzte Quecksilber(II)-salz selbst eine Endpunktsanzeige.

Nach Beendigung der Jodatreduktion reduziert der erste Tropfen überschüssiger Ascorbinsäure-Lösung Quecksilber(II) nach folgender Gleichung zu Quecksilber (I):

$$2\,Hg^{++} + 2\,e \rightleftharpoons Hg_2^{2+} \ldots\ldots\ldots E_4 = +\,0{,}91\ V, \qquad (7)$$

das sich in chlorwasserstoffsaurer Lösung als Kalomel ausscheidet. Diese Reaktion verläuft aber viel zu langsam, als daß sie zur Endpunktsindikation allein brauchbar wäre. Wird jedoch selenige Säure zugesetzt, so katalysiert diese die Reduktion der Mercurisalze derart, daß die Kalomelausscheidung gerade im Äquivalenzpunkte erfolgt.

Die Genauigkeit der Endpunktsindikation der Jodat-Ascorbinsäure-Titration hängt also von den Geschwindigkeiten der Jodid-Hg(II)-Reaktion und der mit seleniger Säure katalysierten Ascorbinsäure-Hg(II)-Reaktion ab. Werden günstige Umstände gewählt, so ist eine entsprechende Genauigkeit erreichbar.

Tabelle 1.

15 ml gesättigte $HgCl_2$-Lösung + 1 ml m H_2SeO_3-Lösung bei 100 ml Endvolumen.

ml 0,1 n KJO_3-Lösung	ml 0,1 n Salzsäure	Verbrauchte ml 0,1 n Asc.-Lsg.	Abweichung %	Bemerkung
	0,00	15,95	— 20,2	Opalisiert schwach
	1,00	16,76	— 16,2	„
	2,00	17,58	— 12,1	„
20,00	5,00	19,82	— 0,9	Wesentliche Hg_2Cl_2-Ausscheidung
	10,00	19,96	— 0,2	„
	15,00	20,09	+ 0,4	„
	20,00	20,70	+ 3,5	„
	30,00	20,97	+ 4,9	„

Die günstigsten Umstände der Jodatreduktion. Zur Feststellung der günstigsten Umstände der Bestimmung titrierten wir 20 ml 0,1 n Kaliumjodatlösung mit 0,1 n Ascorbinsäure-Lösung bei stufenweise geänderten Konzentrationen an Salzsäure, seleniger Säure und Quecksilber(II)-chlorid.

War die Salzsäurekonzentration zu hoch (über 0,1 n), dann lief die Jodat-Jodidreaktion so schnell ab, daß auch das anwesende Quecksilber(II)-salz die Jodausscheidung nicht verhindern konnte. Bei einer geringeren Säurekonzentration kam das nicht vor. Am günstigsten erwies sich die Zugabe von 10 ml 0,1 n Salzsäure zu 100 ml Lösung, so daß die Endlösung 0,01 n in bezug auf Chlorwasserstoffsäure ist. (Tab. 1).

Zu wenig Mercurisalze verursachten Abscheidung von Quecksilber(II)-jodid. Waren dagegen zuviel anwesend, so fand die Reduktion der Hg(II)-ionen schneller als die des Jodats statt, wodurch schon vor dem Äquivalenzpunkte Kalomel ausgeschieden wurde. (Tab. 2).

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß man am besten 9—20 ml gesättigter $HgCl_2$-Lösung auf 100 ml Titrierlösung verwendet.

Den Katalysator betreffend bekamen wir die besten Ergebnisse, wenn wir 1 ml einmolarer Lösung von seleniger Säurelösung zusetzten. (Tab. 3).

Die Arbeitsbedingungen sind bei Zimmertemperatur am günstigsten. Nennenswerte Abweichungen in den Resultaten ergeben sich nur bei über 60° C durchgeführten Bestimmungen (Tab. 4).

Tabelle 2.

10 ml 0,1 n Salzsäure + 1 ml 1 m H_2SeO_3-Lösung bei 100 ml Endvolumen

ml 0,1 n KJO_3-Lösung	ml gesättigte $HgCl_2$-Lösung	Verbrauchte ml 0,1 n Asc.-Lsg.	Abweichung %	Bemerkung
	0,00	19,82	— 0,9	Viel Jodausscheidung, im Endpunkt verschwindet das Jod
	1,00	8,94	— 55,3	HgJ_2-Ausscheidung
	2,00	19,78	— 1,1	,,
	3,00	20,58	+ 2.9	Hg_2Cl_2 + HgJ_2-Ausscheidung
	4,00	20,47	+ 2,3	,,
	5,00	20,38	+ 1,9	Hg_2Cl_2-Ausscheidung
	6,00	20,28	+ 1,4	,,
	7,00	20,17	+ 1,3	,,
	8,00	20,11	+ 1,05	,,
20,00	9,00	20,06	+ 0,3	,,
	10,00	20,00	0,00	,,
	11,00	20,00	0,00	,,
	12,00	19,98	— 0,10	,,
	15,00	19,98	— 0,10	,,
	20,00	19,98	— 0,10	,,
	50,00	18,53	— 7,3	,,
	ca. 5 g $HgCl_2$	13,94	— 30,3	,,

Tabelle 3.

10 ml 0,1 n Salzsäure + 15 ml gesättigte $HgCl_2$-Lösung bei 100 ml Endvolumen

ml 0,1 n KJO_3-Lösung	ml m H_2SeO_3-Lösung	Verbrauchte ml 0,1 n Asc.-Lösung	Abweichung %
	0,00	50,00	+ 250
	0,5	20,10	+ 0,5
20,00	1,0	19,99	— 0,05
	2,0	20,18	+ 0,9
	5,0	20,35	+ 1,7

Tabelle 4.

10 ml 0,1 n Salzsäure + 15 ml gesättigte $HgCl_2$-Lösung + 1 ml m H_2SeO_3-Lösung bei 100 ml Endvolumen.

ml 0,1 n KJO_3-Lösung	Temperatur C°	Verbrauchte ml 0,1 n Asc.-Lösung	Abweichung %
	20	20,00	0,00
	40	19,93	— 0,3
20,00	60	19,93	— 0,3
	80	15,67	— 21,6

Die Versuche zeigen also, daß der Einfluß der Nebenreaktionen wesentlich von den Konzentrationen an Chlorwasserstoffsäure und an Quecksilberchlorid abhängt. Die Wirkung dieser beiden Faktoren ist in Tab. 5

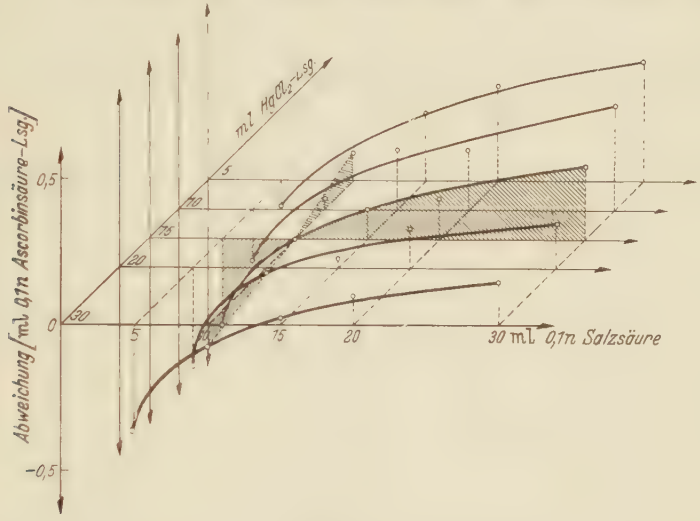

Abb. 3.

zahlenmäßig und in Abb. 3 graphisch wiedergegeben. Zur graphischen Darstellung ist ein Dreieckskoordinatensystem verwendet, auf dessen zwei Achsen die Milliliter gesättigter Mercurichloridlösung und 0,1 n Chlorwasserstoffsäure aufgetragen sind, während die dritte Achse die Abweichung der verbrauchten Mengen Ascorbinsäurelösung von den theoretischen Werten bedeutet.

Tabelle 5.

ml 0,1 n Salzsäure	ml gesättigte $HgCl_2$-Lösung					
	5	10	15	20	30	
5	19,91	19,83	19,71	19,67	19,64	Verbrauchte ml 0,1 n Ascorbinsäure-Lösung
10	20,08	20,04	20,00	19,99	19,92	
15	20,23	20,20	20,09	20,02	20,02	
20	20,32	20,20	20,13	20,13	20,10	
30	20,40	20,34	20,24	20,15	20,15	

Aus Abb. 3 ist zu sehen, daß der wahrgenommene Endpunkt sich dann am besten dem theoretischen nähert, wenn auf 100 ml Endvolumen 15 ml gesättigte Mercurichloridlösung und 10 ml 0,1 n Chlorwasserstoffsäure verwendet werden.

Wir untersuchten nun noch die Wirkung der Verdünnung, indem wir außer in 0,1 n Lösung in 0,01 n Lösung arbeiteten. Wir fanden, daß im Falle der 0,1 n Lösung der Indicatorfehler unbedeutend ist und die Titration auf wenigstens $\pm 0{,}3\,\%$ genau auszuführen ist (Tab. 6). Im Falle der 0,01 n Lösung bestimmten wir den Indicatorfehler in 100 ml Endvolumen zu + 0,12 ml. Unter Berücksichtigung dieses Fehlers erzielten wir in einer 0,01 n Lösung die in Tab. 7 angegebenen Resultate.

Tabelle 6.

10 ml 0,1 n Salzsäure + 15 ml gesättigte $HgCl_2$-Lösung + 1 ml m H_2SeO_3 bei 100 ml Endvolumen.

ml 0,1 n KJO_3-Lösung	Verbrauchte ml 0.1 n Asc.-Lösung	Abweichung %
5,00	5,05	+ 1,0
10,00	10,00	0,0
15,00	15,05	+ 0,3
20,00	20,00	0,0
25,00	24,98	— 0,1
30,00	29,95	— 0.2

Tabelle 7.

10 ml 0,1 n Salzsäure + 15 ml gesättigte $HgCl_2$-Lösung + 1 ml m H_2SeO_3-Lösung bei 100 ml Endvolumen. — Indicatorfehler: + 0,12 ml.

ml 0,01 n KJO_3-Lösung	Verbrauchte ml 0,01 n Asc.-Lösung	Abgerechnet der Indicatorfehler	Abweichung %
5,00	5,17	5,05	+ 1,0
10,00	10,17	10,05	+ 0,5
15,00	15,17	15,05	+ 0,3
20,00	20,17	20,05	+ 0,3
25,00	25,17	25,05	+ 0,2
30,00	30,24	30,12	+ 0,4

Um die Reproduzierbarkeit des Verfahrens festzustellen, führten wir 20 parallele Titrationen aus. Es wurden bei den nachstehend angeführten günstigsten Umständen 20,0 ml 0,1 n KJO_3-Lösungen titriert. Der gefundene Mittelwert war 19,99 ml, was eine Abweichung von $0{,}05\,\%$ bedeutet.

Die ascorbinometrische Jodatbestimmung ist also nach unseren Versuchen folgendermaßen auszuführen:

Die 15—150 mg Jodat enthaltende neutrale Lösung säuere man in einem Titrierkolben mit 10 ml 0,1 n Chlorwasserstoffsäure an, danach füge man 10 ml 0,1 m Lösung von seleniger Säure und 15 ml gesättigte Mercurichloridlösung zu. Mit Wasser verdünne man soweit, daß das Endvolumen 100 ml erreicht. Die so vorbereitete Lösung wird mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung titriert — nahe dem Endpunkte sehr langsam, — bis eine Trübung erscheint, die das Ende der Titration

anzeigt. Man muß in der Nähe des Äquivalenzpunktes sehr langsam titrieren, damit sich nicht vorzeitig Kalomel abscheidet. Abgeschiedenes Kalomel löst sich in der schon wenig Jodat enthaltenden Lösung nicht mehr auf.

1 ml 0,1 n Ascorbinsäure-Lösung entspricht 3,5669 mg Kaliumjodat, 3,2986 mg Natriumjodat, 2,1153 mg Jod oder 2,782 mg Jodpentoxyd. Die Genauigkeit des Verfahrens ist besser als $\pm$ 0,2%.

Störung durch fremde Ionen. Stark oxydierende und reduzierende Stoffe stören die Bestimmung. Viel Salpetersäure, Fluoride, viel Chlorate, Bromate, viel Phosphate, Silber, Blei, Wismut, viel Eisen(II), Arsenate und Bariumsalze stören ebenfalls. Wenig Salpetersäure, viel Sulfate und viel Jodide machen die Bestimmung weniger genau. Nitrate, Chloride, wenig Chlorate, Perchlorate, Kalium, Natrium, Ammonium, Cadmium, wenig Eisen(II), Kupfer und Mangan beeinflussen die Bestimmung nicht. (Tab. 8).

Wiederholte ascorbinometrische Jodatbestimmung. Man kann die Jodatbestimmung in derselben Lösung zwei-dreimal wiederholen. Wird das

Tabelle 8.

Fremder Stoff	Molverhältnis KJO_3: Fremder Stoff	Verbrauchte ml 0.1 n Asc.-Lösung	Abweichung	Bemerkungen
HNO_3	3 : 1	20,08	+ 0,4	Wenig HNO_3 erniedrigt die Genauigkeit, viel stört.
	1 : 1	20,18	+ 0,9	
	1 : 3	21,17	+ 5,8	
KNO_3	1 : 1	19,98	— 0,1	
	1 : 5	19,98	— 0,1	
	1 : 10	20,02	+ 0,1	
Na_2SO_4	1 : 1	19,89	— 0,5	Viel Na_2SO_4 erniedrigt die Genauigkeit
	1 : 5	19,77	— 1,1	
	1 : 10	19,52	— 2,4	
NH_4Cl	1 : 1	20,00	0,0	
	1 : 5	20,03	+ 0,15	
	1 : 10	20,03	+ 0,15	
Na_2HPO_4	1 : 1	19,93	— 0,35	Wenig Na_2HPO_4 erniedrigt die Genauigkeit, viel stört
	1 : 5	14,88	— 25,6	
NaF	1 : 1	19,03	— 4,7	stört
NaCl	1 : 1	19,99	— 0,05	
	1 : 5	19,99	— 0,05	
	1 : 10	20,02	+ 0,10	
	1 : 20	19,99	— 0,05	
	1 : 50	20,00	0,00	
KCl	1 : 10	19,99	— 0,05	

Tabelle 8. (Fortsetzung).

Fremder Stoff	Molverhältnis KJO_3: Fremder Stoff	Verbrauchte ml 0,1 n Asc.-Lösung	Abweichung	Bemerkungen
NaBr	1 : 10	20,00	0,00	
	1 : 100	20,00	0,00	
KJ	20 : 1	19,96	— 0.2	
	10 : 1	19,98	— 0,1	
	5 : 1	20,00	0,0	
	2 : 1	20,01	+ 0,05	
	1 : 1	20,00	0,00	
	1 : 2			HgJ_2-Ausscheidung
$KClO_3$	1 : 1	20,04	+ 0,2	Viel stört
	1 : 10	20,74	+ 3,7	
$KBrO_3$	10 : 1	20,59	+ 2,8	stört
	1 : 1	27,86	+ 38,4	
$AgNO_3$	1 : 1			Weißer Niederschlag
$Pb(CH_3COO)_2$	1 : 1			Weißer Niederschlag
$FeSO_4$	1 : 1	19,67	— 1,7	Viel stört
	1 : 10	16,64	— 16,8	
$Bi(NO_3)_3$	1 : 1			Weißer Niederschlag
$CdSO_4$	10 : 1	20,00	0,00	Viel $CdSO_4$ erniedrigt die Genauigkeit
	1 : 1	19,85	— 0,75	
	1 : 10	18,87	— 5,6	
$CuSO_4$	1 : 1	20,01	+ 0,05	
As_2O_3	1 : 1			Kalomel-Ausscheidung
$MnSO_4$	1 : 1	19,50	— 2,5	Erniedrigt die Genauigkeit
$BaCl_2$	1 : 1			Weißer Niederschlag
$CrCl_3$	1 : 1	20,15	+ 0,75	Viel $CrCl_3$ erniedrigt die Genauigkeit.
	1 : 10	20,60	+ 3,0	

einmal schon zu Jodid reduzierte Jodat mit Bromwasser oxydiert[4], so bildet sich neuerdings Jodat. Entfernt man den Überschuß des Oxydationsmittels, so kann man Jodat abermals mit Ascorbinsäure titrieren.

Wir empfehlen folgende Arbeitsweise: Die Jodatlösung wird ascorbinometrisch titriert. Die titrierte Lösung oxydiert man mit überschüssigem Bromwasser (etwa 30 ml). Die Bromfarbe darf nach viertelstündigem Stehen noch nicht verschwinden. Verschwindet sie, so fügt man noch Bromwasser hinzu. Dann versetzt man in der Kälte mit 2 ml 40%iger Formaldehydlösung, hierauf tropfenweise so lange mit Natriumhydroxydlösung, bis die Bromfarbe gerade verschwindet. Nun kommen

noch 20 ml 0,1 n Salzsäure und 15 ml gesättigte $HgCl_2$-Lösung hinzu und man titriert neuerdings mit Ascorbinsäurelösung wie schon angegeben. Die Ergebnisse solcher wiederholter Titrationen geben wir in Tab. 9 an.

Tabelle 9.

ml 0,1 n KJ-Lösung	Verbrauchte ml 0,1 n Ascorbinsäurelösung		
	Titriert das		
	erste Mal	zweite Mal	dritte Mal
20,00	19,97	19,95	20,08
	19,97	20,06	20,06
	19,99	19,82	20,10
	19,98	20,06	20,04

Praktische Anwendungsmöglichkeiten. Nach dem Ascorbinsäure-Verfahren sind außer Jodaten, auch Jodide und Jod nach vorhergehender Oxydation bestimmbar. Das Verfahren ist also sehr geeignet zur Bestimmung des Gesamtjodgehaltes. In einer Jodtinktur kann man den Gehalt an freiem Jod und den Gesamtjodgehalt bestimmen. Das freie Jod wird durch direkte Titration mit Ascorbinsäure ohne Stärkelösung ermittelt, nachdem man die zu titrierende Lösung mit Alkohol verdünnt hat. Danach kocht man den Alkohol ab, nimmt einen aliquoten Teil, fügt 30 ml Bromwasser hinzu, läßt eine Viertelstunde lang ruhen und verfährt weiter wie oben beschrieben. Einige Bestimmungen dieser Art sind in Tab. 10 zusammengestellt.

Tabelle 10

Muster 1		Muster 2	
mg J_2/ml	mg KJ/ml	mg J_2/ml	mg KJ/ml
66,0	20,9	66,0	24,8
66,0	21,4	66,1	25,0
66,2	20,6	66,1	25,2
66,2	21,0	66,2	25,0

Zusammenfassung.

Jodat kann ascorbinometrisch bestimmt werden, indem man die mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung in Gegenwart von Quecksilber(II)-chlorid und seleniger Säure mit Ascorbinsäurelösung bis zum Auftreten der ersten Trübung durch Kalomel titriert. Jodat wird dabei ohne Zwischenbildung von Jod quantitativ zu Jodid reduziert, das an Quecksilber gebunden wird; selenige Säure dient zur Beschleunigung der Kalomelabscheidung. Jodide oder freies Jod können nach Oxydation zu

Jodat ebenfalls mit Ascorbinsäure bestimmt werden. Die Bestimmung kann in derselben Lösung mehrmals wiederholt werden.

Wir danken Herrn Ernest Gegus für seine Mithilfe bei einigen Versuchen.

Literatur.

[1] Erdey, L.: Magy. Kém. Folyóirat. **56**, 262 (1950). — [2] Erdey, L. u. Bodor: Magyar Kém. Folyóirat. **56**, 277 (1950). — [3] Erdey, L. u. Bodor: diese Z. **133**, 265 (1951). — [4] Jean, M.: Bull. Soc. Chim. **5**, 605 (1935).

Prof. Dr. L. Erdey, Budapest, Gellért-tér 4 (Ungarn).

Aus dem Analytischen Laboratorium der Imhausenforschung Witten/Ruhr.

Beitrag zum Nachweis von Gammexan neben DDT in Schädlingsbekämpfungsmitteln.

Von

Edgar Weber.

Mit 1 Textabbildung.

(*Eingegangen am 8. Juni 1951.*)

Dem nachstehend beschriebenen Nachweisverfahren für Gammexan liegt eine von Matthews[1] mitgeteilte Beobachtung zugrunde, wonach sich α-Hexachlorcyclohexan durch Destillation mit Zinkstaub in Benzol überführen läßt. Dieses kann schließlich in bekannter Weise als Anilin mit Hilfe der Rungeschen Reaktion nachgewiesen werden. Das gleiche trifft auch für seine Isomeren zu, von denen das γ-Hexachlorcyclohexan oder Gammexan wegen seiner insecticiden Eigenschaft von Bedeutung ist. Durch diesen Umstand ist das Verfahren zwar nicht spezifisch für Gammexan, es ist aber trotzdem von Wert, weil es die Anwesenheit eines Hexachlorcyclohexans erkennen läßt und weil als Insecticid nur das Gammexan in Frage kommt. Im Bedarfsfalle kann dann noch die wirkliche Menge Gammexan neben den Isomeren nach H. Roth[2] oder nach H. Luther und Mitarbeiter[3] oder M. Willermain-Thorpe[4] quantitativ bestimmt werden.

Nach unseren Beobachtungen setzt die quantitativ verlaufende Umsetzung von Zinkstaub mit Hexachlorcyclohexan im allgemeinen zwischen 160 und 200° C ein, manchmal auch erst bei höherer Temperatur. Sie scheint u. a. von der Erhitzungsgeschwindigkeit abzuhängen. Die Reaktion ist exotherm und beginnt an einer überhitzten Stelle, von wo aus sie rasch durch das Reaktionsgemisch fortschreitet. Bei Ansätzen von 1 g Gammexan mit 6 g Zinkstaub steigt die Temperatur durch die Zersetzung um 20—30° C über die Heizbadtemperatur an. Diese starke

Wärmetönung läßt es als möglich erscheinen, auf der Messung der freiwerdenden Wärmemenge eine quantitative Bestimmungsmethode zu begründen.

Um zu vermeiden, daß bei dem heftigen Reaktionsverlauf nicht oder nur teilweise zersetzte Hexachlorcyclohexandämpfe entweichen, und um zu erreichen, daß auch bei kleinen Mengen von einigen Milligramm Gammexan das entstandene Benzol abdestilliert und erfaßt wird, sind besondere Maßnahmen erforderlich. Sie bestehen darin, daß man die Zersetzungsdämpfe vor Verlassen des Reaktionsgefäßes nochmals durch eine auf Zersetzungstemperatur angeheizte Zinkschicht leitet und das Benzol mit Hilfe eines aus Natriumbicarbonat erzeugten indifferenten Gasstroms direkt in die mit Nitriersäure beschickte Nitriervorlage treibt, wo es sofort nitriert wird.

Diese Nitriervorlage wird in einem Wasserbad auf + 8 bis + 10° C gekühlt. Denn bei höherer Temperatur erhält man größtenteils Dinitrobenzole, deren entsprechende Amine mit Chlorkalk braune bis rötlichbraune Färbungen ergeben, welche die Farbreaktion von noch vorhandenem Anilin verdecken, so daß es nicht zu erkennen ist.

Um auch lokale Überhitzungen in der Nitriersäure zu verhindern, die durch ein Hineindestillieren von Reaktionswasser aus dem Bicarbonat als Folge der hohen Lösungswärme auftreten und eine Dinitrierung verursachen könnten, wurde das Destillierrohr in Richtung Nitriervorlage ansteigend angebracht, so daß im Rohr kondensiertes Wasser nur nach dem Reaktionsgefäß zurücklaufen kann (siehe Abb. 1, S. 35).

Ob Dinitrobenzole entstanden sind, erkennt man bereits beim Verdünnen der Nitriersäure: sie färbt sich dabei gelb und nach einigen Minuten krystallisiert meist m-Dinitrobenzol in 2—3 cm langen feinen Nadeln aus. Auch bei der Reduktion der Nitroverbindungen kann man die Gegenwart von Dinitrobenzol leicht feststellen. Wenn man eisenhaltiges Zink und Salzsäure verwendet, so wird die Reaktionslösung rot*. Beim Erwärmen oder auf Zugabe von Eisen(III)-chlorid verstärkt sich die Rötung. Bei Gegenwart von Zinn bleibt diese Reaktion aus, weil sich kein $FeCl_3$ bilden kann. Die Rotfärbung wird bedingt durch die von P. Griess[5] beschriebene Reaktion des o-Diaminobenzols mit Ferrichlorid unter Bildung von 2,3-Diaminophenazinchlorhydrat.

Haben sich Dinitrobenzole gebildet, so ist der Versuch zu verwerfen und ein neuer anzusetzen, es sei denn, man kann sich mit dem Auftreten der Dinitrobenzole zufrieden geben. In solchen Fällen nitriert man dann zweckmäßig gleich bei 50° C. Wenn die Nitrierung wie angegeben bei 8—10° C erfolgt, ist mit dem störenden Auftreten von Dinitroverbindungen jedoch nicht zu rechnen.

* Verwendbar zum Nachweis von Eisen in Zink.

Durch das Schleppgas (CO_2) werden immer geringe Mengen Nitrobenzol aus der Nitriervorlage weggeführt, wie aus dem auftretenden Geruch hervorgeht. Um auch diese kleinen Verluste zu vermeiden, was wichtig sein kann, wenn nur sehr wenig Gammexan vorliegt, wird an die Nitriervorlage eine mit Zink und Salzsäure beschickte Reduziervorlage angeschlossen. Sie hält das entstandene Anilin als Salz zurück. Die Lösung aus dem Reduktionsgefäß wird dann später zur Reduktion der aus der Nitriervorlage stammenden Hauptmenge Nitrobenzol verwendet.

Nach diesem Verfahren gelingt es, neben 995 mg von reinem oder technischem DDT noch 5 mg (0,5%) Gammexan entsprechend 1.4 mg Benzol mit Sicherheit nachzuweisen.

Mit technischem DDT erhält man bei denselben Versuchsbedingungen ein nach Chlorbenzol oder ähnlich riechendes Destillat, das bei der Nitrierung eine nitrobenzolähnlich riechende Nitroverbindung liefert. Das entsprechende Amin gibt jedoch mit Chlorkalk nicht die Rungesche Reaktion, sondern lediglich eine Gelbfärbung.

Umgekehrt läßt sich DDT neben Gammexan nach M. S. Schlechter und H. L. Haller[6] durch die blaue Farbreaktion nachweisen, die beim Alkalisieren des nitrierten DDT mit methanolischer Kalilauge auftritt, sowie durch die früher beschriebene Aluminiumpulverreaktion[7], wenn das Wirkstoffgemisch in wenigstens technisch reinem Zustand vorliegt. Mit dieser Reaktion können noch 0,5% DDT im Gammexan festgestellt werden.

Verfahren.

Apparatur. Ihre Abmessungen gehen aus der Abbildung hervor. Sie besteht aus einem pilzförmigen mit Woodschem Metall beschickten Heizbad mit Bunsenbrenner, 2 Thermometern, 1 Asbestplatte zum Abschirmen der Wärme, dem Zersetzungsgefäß, der in einem Wasserbad stehenden Nitriervorlage, dem abnehmbaren Destillationsrohr, durch welches Zersetzungsgefäß und Vorlage verbunden sind und der Reduktionsvorlage. Die einzelnen Teile sind mit Normalschliff versehen.

Natürlich läßt sich das Heizbad auch durch einen elektrischen Röhrenofen mit unabhängig voneinander regulierbaren Heizzonen ersetzen.

Arbeitsvorschrift.

Das röhrenförmige Zersetzungsgefäß (s. Abb. 1) wird der Reihe nach mit einer 2 cm hohen Schicht $NaHCO_3$, dem Reaktionsgemisch (II) und abschließend mit einer 3 cm hohen Schicht Zinkstaub (I) beschickt. Das Reaktionsgemisch (II) bereitet man durch Vermischen z. B. von 6 g Zinkstaub mit 1 g Insektenpulver mit Hilfe einer Reibschale oder Mischbirne. In manchen Fällen, wenn der Wirkstoffgehalt nur sehr gering ist, ist es nötig, eine größere Menge Pulver oder Puder zunächst mit Äther zu extrahieren, um den Wirkstoff anzureichern und den nach Abdampfen des Äthers verbleibenden Rückstand mit dem Zinkstaub zu vermischen. Es ist für eine sichere Beurteilung ausreichend, wenn sich 5 mg Gammexan im Reaktionsgemisch befinden. Mehr als 100 mg Gammexan bzw. Isomere sollen im allgemeinen nicht eingesetzt werden. Will man doch größere Mengen verwenden, so ist zu verhindern, daß sich die Reaktion sofort durch das gesamte

Reaktionsgemisch verbreitet, weil sie sonst zu heftig wird. Man füllt deshalb umschichtig Reaktionsgemisch und Zinkstaub ein. Die Zinkstaubschichten wirken als Unterbrecher und die Umsetzung kann etappenweise verlaufen. Sie müssen natürlich genügend hoch sein, etwa $^1/_2$ cm, um den plötzlich auftretenden Wärmestrom abzufangen.

Das beschickte Zersetzungsgefäß wird in das auf 90—100° angewärmte Metallbad gebracht, festgeklemmt und durch das Destillationsrohr mit der Nitriervorlage, die mit 2 ml Nitriersäure beschickt ist, verbunden. (Nitriersäure: 12,5 ml

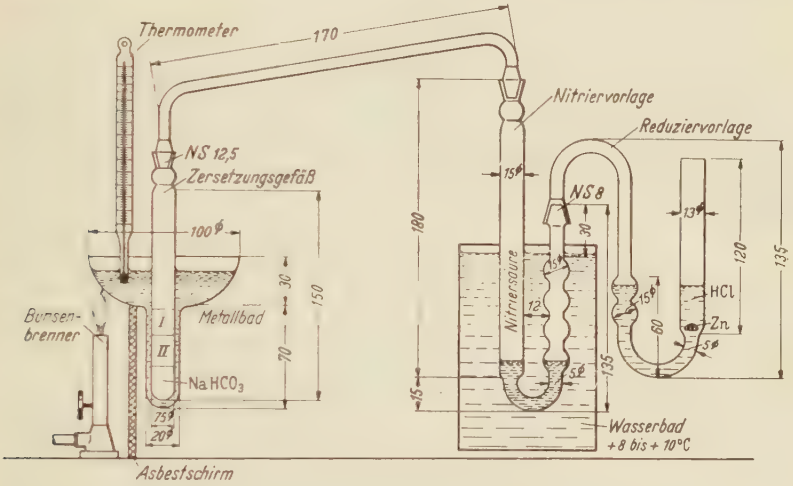

Abb. 1. Apparatur zum Nachweis von Gammexan.

konz. H_2SO_4 und 10 ml konz. HNO_3.) Das Wasserbad der Nitriervorlage wird auf + 8 bis — 10° C gehalten. Auf die Nitriervorlage wird die Reduktionsvorlage der Abbildung gemäß aufgesteckt. Sie wird mit 2 ml 4 n Salzsäure und einem erbsengroßen Stück Zink beschickt.

Die Beschickung des Reaktionsrohres und seine Anordnung im Bad ist so zu wählen, daß sich im Metallbad die Schicht mit dem Reaktionsgemisch unterhalb des schalenförmigen Teils, also im zylindrischen Fortsatz befindet, wie es die Abbildung zeigt. Denn nur so wird sicher erreicht, daß die abschließende Zinkstaubschicht bereits die Zersetzungstemperatur aufweist, wenn im Reaktionsgemisch die Reaktion beginnt, wodurch das Entweichen nicht zersetzter Dämpfe verhindert wird.

Der zylindrische Teil des Bades wird mit Asbest gegen die Heizgase abgeschirmt. Nach Beendigung der Vorbereitung wird der schalenförmige Teil des Bades seitlich angeheizt, so daß der Temperaturstrom in Richtung Zinkschicht (I) > Bicarbonat fließen muß. Man treibt die Temperatur innerhalb 10 min auf 260° C im schalenförmigen Teil und hält sie weitere 20 min auf dieser Höhe. Bei Einhaltung dieser Bedingungen wird ein stetiger langsamer CO_2-Strom entwickelt und ein Hochdrücken des Reaktionsgemisches vermieden.

Die Benzoldämpfe sind nunmehr übergetrieben. Die Beheizung wird abgestellt, die Nitriervorlage in einen kleinen Scheidetrichter entleert und mit der 4fachen Menge Wasser ausgespült, das zur Nitriersäure gegeben wird. Darauf spült man die Vorlage mit 10 ml Äther aus, gibt ihn zur abgekühlten Säure und äthert wie

üblich aus. Das beim Abdestillieren des abgetrennten Äthers hinterbleibende Nitrobenzol wird in bekannter Weise mit Zink und Salzsäure zu Anilin reduziert, welches man schließlich ausäthert und mit der Rungeschen Reaktion identifiziert. Für die Reduktion verwendet man die Salzsäure aus der Reduktionsvorlage, die eventuell aufzufrischen ist.

Zur Erleichterung der wiederholten Abtrennung der Reaktionsprodukte aus den Reaktionsgemischen ist es zweckmäßig, zwei kleine Scheidetrichter von Form und Länge eines normalen Reagensglases zu verwenden, worin sich alle erforderlichen Operationen ausführen lassen.

Literatur.

[1] Matthews: J. chem. Soc. Lond. **59**, 166 (1891). — [2] Roth, H.: Diese Z. **131**, 347 (1950). — [3] Luther, H., H. Koelbel, E. Ruschenburg u. F. Lampe: Z. Naturforschg **4b**, 133 (1949). — [4] Willermain-Thorpe, M.: vgl. diese Z. **129**, 454 (1949). — [5] Griess, P.: J. prakt. Chem. [2] **3**, 144 (Beilsteinzitat). — [6] Schlechter, M. S., u. H. L. Haller: J. Amer. chem. Soc. **66**, 2129 (1944). — [7] Weber, E.: Diese Z. **132**, 26 (1951).

Dr. Edgar Weber, Witten-Ruhr, Pferdebachstr. 72.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Über die Anwendbarkeit von Thioacetamid als Fällungsreagens in der quantitativen Analyse stellten H. Flaschka und H. Jakobljevich weitere Versuche an[1].

Arsen[2] in Form von As(III) kann aus n salzsaurer oder 6 n schwefelsaurer Lösung, in Form von As(V) aus 6 n salz- oder schwefelsaurer Lösung mit Thioacetamidlösung in der Wärme gefällt werden. Die Niederschläge, die sich alsbald zusammenballen, werden in Filtertiegel filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen, bei 105—110° C zur Gewichtskonstanz getrocknet und als As_2S_3 bzw. As_2S_5 ($As_2S_3 + 2S$) gewogen. Die Bestimmung des dreiwertigen Arsens liefert immer um 0,2 —0,9%, im Mittel um 0,6% zu hohe Resultate, bei fünfwertigem Arsen sind die Werte sehr genau (größte Abweichungen $\pm$ 0,2 mg). Man kann auch die ammoniakalischen Arsenlösungen mit Thioacetamidlösung zum Sieden erhitzen und dann mit Salzsäure ansäuern. Die Niederschläge fallen sofort aus. Die Fällung wird durch etwas Thioacetamid (bis zum Auftreten von H_2S-Geruch) vervollständigt. Die Niederschläge sind etwas weniger leicht zu filtrieren als bei Fällung aus saurer Lösung. Für As(III) ergeben sich auch hier zu hohe Resultate.

Cadmium[3] wird mit Thioacetamid aus maximal 6 n schwefelsaurer oder 1 n salzsaurer Lösung gefällt, wobei in schwefelsaurer Lösung wenigstens 50%iger, in salzsaurer Lösung wenigstens 100%iger Überschuß an Fällungsmittel vorhanden sein muß. Die Lösungen müssen nach dem Aufkochen deutlich nach H_2S riechen. Man

[1] Vgl. diese Z. **132**, 281 (1951).
[2] Analytica Chimica Acta **4**, 486 (1950).
[3] Analytica Chimica Acta **4**, 602 (1950).

läßt die feinkörnigen Niederschläge längere Zeit absetzen, dekantiert durch Blaubandfilter, das sich zweckmäßig in einem Hahntrichter befindet, wäscht mit kaltem Wasser, löst den Niederschlag in Salzsäure, überführt wie üblich in $CdSO_4$ und wägt. Die Werte weichen bei Anwendung von 25—250 mg $CdSO_4$ um höchstens 0,2 mg vom wahren Gehalt ab. Man kann die Fällung auch aus ammoniakalischer, mit $(NH_4)_2SO_4$ versetzter Lösung in der Hitze bewerkstelligen, den Niederschlag mit ammoniumsalzhaltigem kalten Wasser waschen und wie angegeben weiter behandeln.

Blei[1] fällt aus Lösungen, die höchstens 0,1 n salzsauer oder höchstens 0,3 n salpetersauer sind, beim Aufkochen mit mindestens dem 5fachen Überschuß an 2%iger Thioacetamidlösung in Form von grobkörnigem (aus salpetersaurer Lösung krystallinem) Bleisulfid, das man nach Abkühlen der Lösung auf etwa 50° C in Porzellanfiltertiegel filtriert, mit kaltem Wasser wäscht und entweder nach dem Trocknen bei 110° oder nach dem Erhitzen im CO_2-Strom bei 350° wägt. Im ersten Fall sind die Resultate bei Anwendung von 12—280 mg PbS um 0,1—0,5 mg zu hoch, im zweiten Fall sehr genau. Man kann auch aus alkalischer Lösung mit Thioacetamid fällen, der Niederschlag kann dann aber nicht direkt gewogen werden. Man überführt ihn zur Wägung in $PbSO_4$.

Zinn[2], das in vierwertiger Form vorliegen muß, fällt man aus n salzsaurer Lösung bei ungefähr 80° (Wasserbad) mit etwa dem 3fachen Überschuß an Thioacetamidlösung. Wenn sich die Hauptmenge an SnS_2 abgesetzt hat, fügt man 3—10 ml $HgCl_2$-Lösung (3 mg Hg/ml) zu, stellt beiseite, filtriert, wenn die Flüssigkeit auf 50—60° abgekühlt ist, durch ein Weißbandfilter, wäscht mit 0,1 n NH_4NO_3-Lösung, glüht und wägt als SnO_2. Die Resultate sind bei Anwendung von 15—200 mg Sn meist um 0,1—0,2 mg zu niedrig. Ohne Zusatz von $HgCl_2$-Lösung ist die Zinnfällung nicht ganz vollständig.

Quecksilber[3] kann aus 0,2 n salzsaurer, 0,5 n schwefelsaurer oder 0,5 n salpetersaurer Lösung gefällt werden. In salzsaurer Lösung entsteht zunächst eine gelbe Fällung, die sich in der Wärme rasch schwarz färbt und zusammenballt, in schwefel- und salpetersaurer Lösung übergeht die zuerst auftretende Trübung unmittelbar in schwarzes Quecksilbersulfid, das beim Erhitzen braunrot bis rot wird (Zinnober). Nach dem Erhitzen zum Sieden setzt sich der Niederschlag rasch ab, er wird durch Porzellanfiltertiegel filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. Die Resultate sind im Durchschnitt um etwa 0,6% zu hoch. Zieht man diesen Betrag vom Niederschlagsgewicht ab, so schwanken die korrigierten Werte im Durchschnitt maximal um ± 0,3%. Mit steigender HCl-Konzentration nehmen die Überwerte zu. Bei Fällung aus ammoniakalischer Lösung ergeben sich beträchtliche Überwerte, so daß sich dieser Niederschlag nicht zur unmittelbaren Wägung eignet. A. Kurtenacker.

Auf die mannigfache Eignung der disubstituierten Dithiocarbamate als Fällungsreagenzien für Metalle weisen K. Gleu und R. Schwab[4] hin, für die sie die Kurzbezeichnung „Carbate" bzw. „Carbinsäuren" für die freien Säuren vorschlagen. Abgesehen von dem Vorteil, damit die Schwefelwasserstoffällungen mit ihren unangenehmen Eigenschaften umgehen zu können, eignen sie sich als neues Gruppenreagens im Analysengang, sind leicht zugänglich, in saurer Lösung schnell zerstörbar und weisen intensive Farbunterschiede bei den einzelnen Fällungen in bunter Reich-

[1] Analytica Chimica Acta **4**, 606 (1950).
[2] Analytica Chimica Acta **5**, 60 (1951).
[3] Analytica Chimica Acta **5**, 152 (1951).
[4] Angew. Chem. **62**, 320 (1950).

haltigkeit auf, die Identifizierungen erleichtern und neue wertvolle Spezialreaktionen liefern. Von den aus sekundären Aminen, Schwefelkohlenstoff und alkoholischer Kalilauge leicht darstellbaren Verbindungen wurden vorläufig das Na-m-Carbat (Bezeichnung für das Dimethylderivat), Na-a-Carbat (aus Diäthylamin), Na-p-Carbat (aus Piperidin), Na-t-Carbat (aus Pyrrolidin), Na-n-Carbat (aus Piperazin), Na-o-Carbat (aus Morpholin) und Na-s-Carbat (aus Thiazin) untersucht, die sich durch feinere Abstufung voneinander unterscheiden. Im allgemeinen liefern sie gut flockende und leicht filtrierbare Niederschläge, die in Säuren, namentlich oxydativ, glatt löslich sind. In drei charakteristischen Gruppen werden in Gegenwart von Seignettesalz gefällt: 1. mit NaOH (p_H 14) Co(III), Ni, Cu, Ag, Au, Pt-Metalle, Cd, Hg, Tl (I und III), Pb; 2. mit NH_3 (p_H 9) Mn(II und III), Fe(II und III), Co(II), sodann Zn, In, Sn(II), Sb(III), Bi, Te(IV); 3. mit Essigsäure (p_H 5) V(IV und V), Nb, Cr(III), Mo(VI), U(VI) und schließlich Ga, Sn(IV), As(III), Se(IV). Näheres hierzu ist in der Originalarbeit nachzulesen. Als besonders wertvoll seien erwähnt: die Ni-Co(II)-Trennung, der empfindliche Mn(III)-Nachweis in Gegenwart sämtlicher Metalle infolge der Autooxydierbarkeit des a-Carbats, die scharfe Trennungsmöglichkeit des Antimons von As und Sn, der Nachweis von Te neben Se, die eindeutigen Trennungen von Mo-W, Mo-Re, V-Ti, Cr-Ti(Al) und die charakteristische Identifizierung von Mo. Am besten eignet sich im allgemeinen n- bzw. p-Carbat in ammoniakalischer Lösung, t-Carbat in essigsaurer Lösung; in natronalkalischer Lösung sind meistens alle Carbate brauchbar. Darstellungsvorschriften für die Carbate sind angegeben. H. Zellner.

Coulometrische Titrationen. In Fortsetzung früherer Untersuchungen[1] berichten R. A. Brown und E. H. Swift[2] über die Bestimmung von *Antimon(III)* mit elektrolytisch erzeugtem *Brom* bei amperometrischer Endpunktsanzeige. In der Untersuchungslösung vorhandenes Jod-Ion wird zu positiv einwertigem $J^{\cdot}$ oxydiert; seine (bekannte) Menge muß bei der Berechnung berücksichtigt werden. Es wurden Antimonmengen zwischen 10 und 1500 μg bestimmt. W. J. Ramsey, P. S. Farrington und E. H. Swift[3] untersuchten die Bedingungen zur Bestimmung von *dreiwertigem Arsen* mit elektrolytisch erzeugtem *Jod*. Die Bestimmung wird in phosphatgepufferter Lösung bei p_H 8 durchgeführt und ist bei 64—1200 μg As mit einem Fehler von etwa 0,6 μg behaftet. D. J. Meier, R. J. Myers und E. H. Swift[4] bestimmen *Chromat- und Vanadat-Ion* mit elektrolytisch aus Kupfer(II)-sulfat in salzsaurer Lösung erzeugtem *Kupfer(I)-Ion*. W. N. Carson jr.[5] beschreibt eine Vorrichtung zur coulometrischen Mikrobestimmung von *8-Oxychinolin* mit elektrolytisch erzeugtem *Brom*. Die Bestimmung von 0,4—2,0 mg Oxin gelingt mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,5% trotz der Langsamkeit der Bromierung. A. Eichler.

P. S. Farrington und E. H. Swift[6] verwenden intermediär erzeugtes *Chlor* zur Bestimmung von *dreiwertigem Arsen*. Der Elektrolyt besteht aus einem Gemenge passender Mengen 0,5 F Schwefelsäure und 0,2 F Natriumchloridlösung. Bei Anwendung von 30—100 μg As beträgt die Genauigkeit $\pm$ 1%; 300—800 μg As lassen sich auf $\pm$ 0,2% genau bestimmen.

---

[1] Vgl. diese Z. **132**, 134 (1950), sowie L. Szebellédy und Z. Somogyi, diese Z. **112**, 313, 323, 332, 385, 391, 395, 400 (1938).

[2] J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2717 (1949).

[3] Analytic. Chemistry **22**, 332 (1950).

[4] J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2340 (1949).

[5] Analytic. Chemistry **22**, 1565 (1950).

[6] Analytic. Chemistry **22**, 889 (1950).

W. D. Cooke und N. H. Furman[1] titrieren *Cer(IV)-sulfat* oder *Kaliumbichromat* durch Reduktion mit elektrolytisch erzeugtem *Eisen(II)-Ion*[2], bestimmen den Endpunkt aber nicht amperometrisch, sondern durch Potentialmessung. Dies hat den Vorteil, daß man mit höherer Stromstärke, also rascher arbeiten kann. Der verwendete Apparat ähnelt der von W. Oelsen und P. Göbbels[3] verwendeten Vorrichtung. Die Anode (hier aus Platin) befindet sich in einer Glasröhre, die durch eine Glasfritte von der übrigen Lösung getrennt ist. Das Glasrohr ist mit 5%iger Na_2SO_4-Lösung gefüllt. Die Anode und die Platinkathode haben etwa 10 cm^2 Fläche. Zur potentiometrischen Endpunktsbestimmung dienen eine kleine Platinindicatorelektrode und eine Wolframelektrode, die mit einem Elektronenvoltmeter verbunden sind. Als Elektrolyt wird ein Gemisch von 2 ml 18 n Schwefelsäure, 1 ml 85%iger Phosphorsäure und 15 ml 0,6 n Eisen(III)-sulfatlösung (4 n schwefelsauer) verwendet (bei Stromstärken über 30 Milliamp. wird die Eisenmenge verdoppelt). Es wurden Lösungen mit 1—150 mg Cer oder 0,1—10 mg Chrom untersucht; bei Gehalten unter 10 mg Ce oder 2 mg Cr muß die Luft aus dem Apparat vertrieben und in inerter Atmosphäre gearbeitet werden. H. Zellner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Vanadium. *Zum Nachweis von Vanadin* geben Ph. W. West und L. J. Conrad[4] neue Tüpfelreaktionen an, von denen sich die Reaktionen 1 und 2 zur Prüfung von Stählen und Legierungen eignen. Die 1. Reaktion beruht auf der Bildung eines gelben Niederschlages mit α-Benzoinoxim, die 2. auf der Reduktion von Fe(III)- zu Fe(II)-Ionen mit Vanadylsalz und Nachweis der Fe(II)-Ionen mit α,α′-Dipyridyl oder o-Phenanthrolin.

1. *α-Benzoinoximmethode.* 1 Tropfen der oxydierten, zu prüfenden Lösung versetzt man auf der Tüpfelplatte mit 2 Tropfen Reagens (gesättigte Lösung von α-Benzoinoxim in Äthylalkohol), sodann mit 1 Tropfen 3 n Schwefelsäure. An dem gelben Niederschlag kann noch 1 μg Vanadin erkannt werden. Grenzkonzentration 1 : 50000. Cr_2O_7'' verhindert die Reaktion. Gefärbte Ionen machen die Reaktion unsicher.

2. *α, α′-Dipyridyl- bzw. o-Phenanthrolinmethode.* 1 Tropfen der oxydierten Prüflösung erhitzt man im Mikrobecher mit 1 Tropfen konzentrierter Salzsäure zum Sieden. Nach Eindampfen auf das halbe Volumen überträgt man die gekühlte Lösung auf die Tüpfelplatte, vermischt mit 1 Tropfen 1%iger wäßriger Fe(III)-Lösung, setzt 1 Tropfen α, α′-Dipyridylreagens (2%ige Lösung in 0,1 n Salzsäure) oder 1 Tropfen o-Phenanthrolinreagens (2%ige Lösung in 0,1 n Salzsäure) zu und puffert mit 1 Tropfen gesättigter wäßriger Lösung von Dinatriumphosphat auf p_H 6—7. Die Prüflösung färbt sich rot bzw. orange. Erfassungsgrenze 0,1 μg, V, Grenzkonzentration 1 : 500000. J', $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ wirken störend. — Cr_2O_7'', JO_3', $[Fe(CN)_6]'''$, $[Fe(CN)_6]''''$ verhindern die Reaktion. Gefärbte Ionen machen die Reaktion unsicher.

3. *Verbesserte Dimethylglyoxim-Eisenmethode.* Man reduziert die Prüflösung wie im vorausgehenden Verfahren durch Kochen mit Salzsäure, fügt 1 Tropfen 1%iger wäßriger Fe(III)-Lösung, sodann 2 Tropfen 1%iges äthylalkoholisches

[1] Analytic. Chemistry **22**, 896 (1950).

[2] Cr_2O_7''-Ion kann ohne Zwischenschaltung von Eisen(III)-salz an einer Platinelektrode nicht mit theoretischer Stromausbeute reduziert werden.

[3] Vgl. diese Z. **129**, 386 (1949).

[4] Mikrochemie (Wien) **35**, 443 (1950).

Dimethylglyoximreagens und 1 Tropfen gesättigter Dinatriumphosphatlösung zu, vermischt und macht mit 1—2 Tropfen konzentriertem Ammoniak alkalisch. Erfassungsgrenze 1 μg V, Grenzkonzentration 1 : 50000. In bezug auf Störungen gilt das unter 2. Gesagte.

4. *Verbesserte Wolframatmethode.* Zu 1 Tropfen oxydierter Prüflösung fügt man 1 Tropfen 85%ige Phosphorsäure und läßt die Mischung einige Sekunden stehen, damit sich Komplexe mit störenden Begleitsubstanzen bilden können. Sodann erzeugt man durch Zusatz von 1 Tropfen 10%iger wäßriger Natriumwolframatlösung die Gelb-Orangefärbung der Phosphorvanadowolfransäure. Erfassungsgrenze 0,3 μg V, Grenzkonzentration 1 : 165000. Die Reaktion ist spezifisch, gefärbte Ionen erschweren das Erkennen der Reaktion. H. Zellner.

Milligramm-Mengen von Vanadium neben 1 g und mehr Uran, sowie neben Verunreinigungen von Eisen, Titan und Chrom bestimmen R. H. Gale und Eve Mosher[1] potentiometrisch mit Eisen(II)-salz nach einer modifizierten *Nullpunkt*-(dead-stop)-*Methode*[2]. In der für diese Methode sonst angewandten Apparatur wird das Galvanometer durch ein Mikroamperemeter mit einem Meßbereich von 20 μA ersetzt. Die beiden Platinelektroden werden außer Gebrauch in Chromsäure aufbewahrt und gelegentlich durch Eintauchen in heiße Chromsäure sensibiliert. Die Titrierflüssigkeit, 0,01 oder 0,025 n Eisen(II)-salzlösung, wird aus einer Mikro-Wägebürette zugegeben.

Ausführung: Die wie üblich vorbereitete schwefelsaure Lösung mit 0,5—5 mg Vanadium enthält etwa 1 ml konzentrierte Schwefelsäure und hat ein Volumen von etwa 20 ml. Man oxydiert mit Permanganat, bis nach einigen Minuten noch schwache Rotfärbung erkennbar ist, und reduziert den Permanganatüberschuß mit 2 ml 1%iger Natriumazidlösung. Nach 5 min Stehen kühlt man auf 5° ab, taucht die Elektroden ein und stellt das Meßinstrument mittels des Regulierwiderstandes auf 15 μA ein. Unter Rühren (mittels magnetisch angetriebenen Rührers) gibt man tropfenweise die Titrierflüssigkeit zu, bis die Stromstärke bei herannahendem Endpunkt etwa auf den Wert von 2,5 μA gesunken ist. Dann setzt man die Titrierflüssigkeit nur noch sehr langsam, durch Berühren der Bürettencapillarenspitze mit der zu titrierenden Lösung, zu, bis das Mikroamperemeter einen steilen Stromanstieg zeigt. A. Eichler.

Für die gravimetrische Bestimmung von Vanadaten, Chromaten, Molybdaten und Wolframaten wird von J. Fidler[3] *Acridin als Reagens* vorgeschlagen. Die Niederschläge können entweder nach Glühen in Form des betreffenden Oxyds oder nach Trocknung bei 120° in der ursprünglichen Zusammensetzung ausgewogen werden. Die Resultate stimmen mit den theoretischen Werten bis auf wenige Zehntel mg überein.

Die Lösungen der Ammonium- bzw. Natriumverbindungen mit einem Gehalt von 0,1—0,02 g Substanz werden auf 45 ml verdünnt. Durch Zusatz von 5 ml einer 5 n essigsauren 10%igen Acridinlösung wird gefällt. Nach 12 Std filtriert man, wäscht mit 200 ml einer 5 n essigsauren 0,5%igen Acridinlösung, trocknet und glüht gegebenenfalls. Der Oxydgehalt des bei 120° getrockneten Niederschlages geht — je nach der Fällungstemperatur — aus der folgenden Tabelle hervor:

---

[1] Analytic. Chemistry **22**, 942 (1950).

[2] Foulk, C. W., u. A. T. Bawden: J. Amer. chem. Soc. **48**, 2045 (1926); vgl. diese Z. **89**, 283 (1932); siehe auch W. Böttger: Physikalische Methoden der analytischen Chemie, III, S. 617 (1939).

[3] Coll. Československ. chem. Commun. **14**, 645 (1949).

	bei 20° gefällt		bei 100° gefällt	
	% Oxyd	wahrsch. Zusammensetzung des Niederschlages	% Oxyd	wahrsch. Zusammensetzung des Niederschlages
Vanadat	48,43	$V_2O_5 \cdot H_2O \cdot C_{13}H_9N$	44,13	$4\ V_2O_5 \cdot 2\ H_2O \cdot (C_{13}H_9N)_5$
Chhromat	25,53	$CrO_3 \cdot H_2O \cdot C_{13}H_9N$	25,53	$CrO_3 \cdot H_2O \cdot C_{13}H_9N$
Molybdat	62,74	$8\ MoO_3 \cdot 8\ H_2O \cdot (C_{13}H_9N)_3$	65,59	$8\ MoO_3 \cdot 4\ H_2O \cdot (C_{13}H_9N)_3$
Wolframat	64,48	$8\ WO_3 \cdot 8\ H_2O \cdot (C_{13}H_9N)_5$	70,45	$2\ WO_3 \cdot H_2O \cdot C_{13}H_9N$

H. Mesech.

Uran. R. Rasin-Streden[1] hat aus der Farbreaktion, die von Uranylsalzen in überschüssiger Sodalösung auf Zusatz von H_2O_2 gegeben wird[2], ein *photometrisches Verfahren zur Bestimmung von Uran* entwickelt, das für ein Konzentrationsintervall von 0,2—85% U_3O_8 gültig ist und sich besonders für Serienbestimmungen eignet. Der durchschnittliche relative Fehler übersteigt nicht 2—3%. Der Zeitbedarf beträgt 20—90 min. Störungen können durch Fe (Cu, Co, Ni, Ce), Mo, W und größere Mengen Al, Cr, V eintreten. Mittel für ihre Abtrennung werden aufgezeigt. Die meisten dieser Elemente sind aber im allgemeinen nicht, nur in Spuren oder in solchen Mengen anzutreffen, die unberücksichtigt bleiben können. Bis zu 140 mg PO_4, 60 mg SiO_2 und 10 mg F dürfen in 100 ml Lösung enthalten sein.

a) *Rückstände usw. mit 0,2—5% U_3O_8:* Man löst 2,5 g in 15 ml konz. Salzsäure, kocht, gibt etwas Wasser und 25 ml konz. HNO_3 hinzu und erhitzt bei bedecktem Gefäß weiter, bis keine Stickoxyde mehr entweichen und der Rückstand weiß ist. Zur Abscheidung von Fe — Cu, Co, Ni, Ce werden gleichzeitig entfernt — behandelt man mit Soda und H_2O_2: Zu der abgekühlten Lösung gibt man feste Soda bis zur alkalischen Reaktion und löst mit verdünnter HNO_3 (1 : 4) wieder auf. Ein Überschuß der Säure ist zu vermeiden. Die U-Lösung läßt man langsam in dünnem Strahl in eine kochende Lösung von 10 g wasserfreier Soda und 5 ml 3%igem H_2O_2 in 150 ml Wasser einlaufen. Nach Zusatz weiterer 5 ml H_2O_2 erhitzt man noch 15 min, um die U-H_2O_2-Färbung zu zerstören. Die Lösung wird zusammen mit dem Niederschlag auf 250 ml aufgefüllt und filtriert. Die ersten ml des Filtrats verwirft man und prüft dann in schwefelsaurer Lösung auf V. Tritt hierbei nur eine schwache Färbung auf, gibt man je 50 ml des Filtrats, 25 ml Sodalösung (100 g wasserfreie Soda/l) und 10 ml Na_2HPO_4-Lösung (20 g $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$/l) in zwei 100 ml-Meßkolben, setzt der Lösung des einen Kolbens 5 ml 3%iges Wasserstoffperoxyd zu und füllt auf. Man kann das störende Schäumen der H_2O_2-haltigen Lösung dadurch auf ein ertragliches Maß reduzieren, daß man mehrmals abwechselnd die Küvette füllt, wieder entleert, den Meßkolben schüttelt und bis zum Verschwinden des Schaumes stehen läßt. Die Extinktion der H_2O_2-haltigen wird gegen die H_2O_2-freie Lösung bei etwa 436 mμ möglichst in einer 5 cm-Küvette gemessen. Den U-Gehalt liest man aus Eichkurven ab, die — für jede Küvettenlänge gesondert — entsprechend obiger Vorschrift angefertigt werden. — Sollte das Filtrat von der Carbonatfällung stark gelb gefärbt sein, sind weniger als 50 ml für die Farbreaktion anzusetzen. Ist das Filtrat dagegen

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 94 (1950).

[2] Hackl, O.: diese Z. **119**, 321 (1940).

manchmal durch Uran(IV) grünlich oder blau gefärbt (durch Reduktion z. B mit Sulfiden entstanden), werden 10 ml des Filtrats eben mit HNO_3 angesäuert, und nach Zusatz von 1 g $(NH_4)_2S_2O_8$ gekocht, bis die Schaumbildung nachläßt. Dann gibt man noch einige ml verd. HNO_3 (1 : 4) hinzu und erhitzt wieder 5 bis 10 min. Man füllt nochmals auf 250 ml auf und verfährt dann mit 50 ml dieser Lösung weiter, wie oben beschrieben.

b) *Bei der Uranbestimmung in Wasch-, Abfallflüssigkeiten* usw. entfällt die Abscheidung von Fe mittels Soda-H_2O_2. Man führt dann die spektralphotometrische Bestimmung sofort mit 1—50 ml der Lösung durch.

c) *Von U-Konzentraten* und dgl. mit etwa 60% U_3O_8 löst man 1 g in 5 ml konz. HCl und 10 ml konz. HNO_3 und verdampft nicht vollständig. Wenn der SiO_2-Rückstand weiß ist, filtriert man in einen 250 ml-Meßkolben und füllt auf. 50 ml der Lösung behandelt man mit Soda, wie unter (a) beschrieben.

d) Von *reinen Uranaten* löst man 0,1 g in möglichst wenig HNO_3, füllt auf 250 ml auf und verwendet 25 ml direkt für die photometrische Bestimmung, wenn Fe nicht zugegen ist. Im Falle einer Fe-Verunreinigung verfährt man weiter, wie unter (c) beschrieben. — *Aluminium*, das in größeren Mengen in Schlacken usw. anzutreffen ist, wird zusammen mit U durch doppelte Fällung mit NH_4OH abgeschieden und in HCl wieder gelöst. Die zweite HCl-Lösung wird bis zur Trockne verdampft und der Rückstand in konz. HCl gelöst. Durch Überleiten von trockenem gasförmigen HCl scheidet man unter guter Kühlung krystallines $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ ab. Der Niederschlag wird durch einen Glasfiltertiegel abfiltriert und mit kalter gesättigter HCl-Lösung gewaschen. Das Filtrat verdampft man zur Trockne, löst in Wasser und bestimmt Uran wie oben (Nitrate und Sulfate müssen vor der Al-Abtrennung entfernt werden). — *Chrommengen* von der Größenordnung des U und größer werden vom U im Anschluß an die Fe-Abscheidung durch Behandlung mit NH_4OH abgetrennt. Da U in Gegenwart von H_2O_2 durch NH_4OH nicht vollständig abgeschieden wird, muß das H_2O_2 sorgfältig zerstört werden. Das Cr und U enthaltende Filtrat von der Soda-H_2O_2-Fällung säuert man mit verd. HNO_3 an und versetzt mit 1 ml KNO_2-Lösung (300 g/l). Die nitrosen Gase werden weggekocht. Durch 0,5 -1 g $(NH_4)_2S_2O_8$ wird die Lösung wieder aufoxydiert. Den Überschuß zersetzt man durch Kochen. Das Uranat wird durch carbonatfreies NH_4OH gefällt, abfiltriert und mit 2%iger NH_4NO_3-Lösung gewaschen. Man wiederholt notfalls die Fällung und löst den Niederschlag auf dem Filter mit verd. HNO_3. Mit der Lösung führt man die photometrische U-Bestimmung durch. — Durch die Soda-H_2O_2-Trennung wird *Vanadium* nur teilweise abgeschieden. Tritt bei der erwähnten Prüfung auf V eine merklich rötlich-braune Färbung auf, bringt man 4 gleiche Volumina der Lösung in 4 100 ml-Meßkolben. In die beiden ersten gibt man je 10 ml H_2SO_4 (1 : 1) und H_3PO_4 (1 : 1) (zur Bindung von Fe), in einen der beiden Kolben ferner 5 ml 3%iges H_2O_2 und füllt auf. Man bestimmt die Extinktion der H_2O_2-haltigen gegen die H_2O_2-freie Lösung bei etwa 436 mμ. Der V-Gehalt wird aus einer nach gleicher Vorschrift bereiteten Eichkurve abgelesen. Die Lösungen in den beiden anderen Meßkolben neutralisiert man mit Soda gegen Lackmus und gibt je 25 ml 10%ige Na_2CO_3-Lösung und 10 ml 2%ige Na_2HPO_4-Lösung hinzu. Man erhitzt beide Kolben auf 100°, um die gelbgefärbten Polyvanadate in die farblosen Vanadate umzuwandeln, und kühlt. Den einen Kolben versetzt man mit 5 ml 3%igem H_2O_2, füllt auf und mißt die Extinktion bei 436 mμ. Der in saurer Lösung bestimmte V-Gehalt wird mittels einer Eichkurve auf die Extinktion umgerechnet, welche die V-Lösung für sich allein bei der alkalischen H_2O_2-Reaktion erzielen würde, und dieser Wert wird von der Gesamtextinktion des U und V in alkalischer Lösung abgezogen.

Eine von F. E. KORKISCH und O. RIGELE[1] angegebene Methode gestattet es, *Pb und U in Monaziten* auch in sehr geringen Mengen aus einer Einwaage von 1 g zu bestimmen. Die Analyse synthetischer Testlösungen mit einem Gehalt von je 3–10 mg Pb und U ergab einen durchschnittlichen Fehler von – 0,1 bis — 0,2 mg. Nach Abscheidung des Pb als $PbSO_4$ bzw. PbS wird U als Uranylnitrat durch Ausätherung in salpetersaurer Lösung in Gegenwart von Fe^{+++} von der H_3PO_4 und der Hauptmenge der anderen Verunreinigungen abgetrennt. Der Extrakt wird danach einer Reihe – vorwiegend mikroanalytischer — Reinigungsoperationen unterworfen.

Aufschluß: 1 g des Minerals wird mit 4 ml H_2SO_4 und 8 ml H_2F_2 im Platintiegel auf dem Wasserbade abgeraucht, dann unter langsamer Steigerung der Temperatur, schließlich mit freier Flamme erhitzt. — Die *Pb-Bestimmung* erfolgt nach Abscheidung als Sulfat durch mehrmalige Umfällung als Sulfid bzw. Sulfat im wesentlichen nach dem früher von F. HECHT und Mitarbeitern[2,3,4] beschriebenen Verfahren. — *U-Bestimmung*: Die bei den PbS-Fällungen und der ersten mikroanalytischen $PbSO_4$-Fällung erhaltenen Filtrate engt man zusammen mit dem Hauptfiltrat weitgehend ein. Mit überschüssigem, CO_2-freiem NH_4OH fällt man U und die wasserunlöslichen Hydroxyde aus und filtriert. Ist das Filtrat nicht farblos, wird es weiter engeengt, um etwa in Lösung gehaltene U-Doppelcarbonate abzuscheiden. Man wäscht mit heißem, NH_4NO_3-haltigem Wasser und löst den Niederschlag in 10 ml HNO_3 (1 : 1). Nach Zusatz von 4 g chlorfreiem $Fe(NO_3)_3$ engt man möglichst weit ein. In einem SCHACHERL-Extraktor extrahiert man die Lösung mit Äther, wobei man nach 2 Std die HNO_3 durch 4 ml Säure (1 : 1) ergänzt, und setzt die Extraktion 2 weitere Std fort. Nun wird der Extrakt durch Absaugen vom Äther befreit, nach Zusatz von 2 g $Fe(NO_3)_3$ nochmals 4 Std extrahiert und der Äther abermals abgesaugt. Den zur Trockne gedampften Extrakt raucht man mehrmals mit HCl ab, nimmt mit HCl und Wasser auf, versetzt mit 0,5 g Hydroxylaminhydrochlorid und fällt Fe mit NH_4OH bei Siedehitze. Nach kurzem Aufkochen läßt man ½ Std auf dem Wasserbad absitzen, filtriert nach erneutem Zusatz von NH_4OH und wäscht mit warmer ammoniakalischer 5%iger NH_4NO_3-Lösung aus (Filtrat 1). Die Lösung des Niederschlages in HNO_3 dampft man zur Trockne ein. Dieser Rückstand wird mit 10–20 ml wasserfreiem Äther digeriert. Die Lösung saugt man durch ein Porzellanfilterstäbchen in einen Tiegel, verdampft den Äther durch Absaugen, spült die Absaugapparatur mit heißem Wasser und dampft die Lösung ein. Den Rückstand nimmt man mit 0,5 ml Salzsäure (1 : 1) und 6 ml Wasser auf, setzt 0,1 g Hydroxylaminhydrochlorid hinzu, erwärmt die Lösung im bedeckten Tiegel und fällt mit einem NH_4OH-Überschuß. Man läßt ¼ Std auf dem Wasserbad absitzen, filtriert mit Hilfe eines Filterstäbchens und wäscht mehrmals mit je 0,5 ml warmer ammoniakalischer 5%iger NH_4NO_3-Lösung (Filtrat 2). Der Niederschlag wird in 0,5 ml Salzsäure und ein wenig Wasser gelöst, abfiltriert und mit heißem Wasser und ein wenig Salzsäure gewaschen. Dann wird die Behandlung mit NH_4OH und Hydroxylaminhydrochlorid wiederholt (Filtrat 3). Das Filtrat 1 säuert man mit Salzsäure an und engt es zusammen mit den beiden anderen Filtraten bis zur Krustenbildung ein. Zur Zersetzung des Hydroxylamins und der NH_4-Salze versetzt man den Rückstand mehrmals vorsichtig mit konz. HNO_3, dampft die Lösung zur Trockne und raucht mehrmals mit konz. Salzsäure ab. Der neue Rückstand wird in etwa 10 ml Wasser und etwas HCl gelöst und die Lösung durch ein Filterstäbchen in einen Pt-Tiegel gesaugt.

[1] Mikrochemie (Wien) **35**, 365 (1950).
[2] HECHT, F., u. F. KORKISCH: Mikrochemie **28**, 30 (1940).
[3] HECHT, F., u. A. GRÜNWALD: Mikrochemie **30**, 279 (1942).
[4] HECHT, F., u. E. KROUPA: diese Z. **102**, 81 (1935).

Hier werden noch in Lösung gehaltene Spuren von Mn, Al usw. durch abermalige mikroanalytische Hydroxylamin-NH_4OH-Behandlung vom Uran getrennt. Das im Filtrat enthaltene Hydroxylamin wird durch zweimaligen geringen HNO_3-Zusatz, zum Schluß auf dem Wasserbad, zersetzt. Die Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig HNO_3 (1 : 1) und etwas Wasser gelöst und die Flüssigkeit durch ein Porzellanfilterstäbchen in einen samt Platinfilterstäbchen gewogenen Platintiegel übergeführt. Zur Fällung des Urans versetzt man mit so viel NH_4OH, bis sich der entstehende gelbe Niederschlag beim Schwenken des Tiegels nicht mehr löst. Durch einen Tropfen Eisessig wird das $(NH_4)_2U_2O_7$ wieder in Lösung gebracht. Man fügt 0,5—1 ml 50%ige, mit NH_4OH annähernd neutralisierte Ammoniumacetatlösung zu und fällt nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade langsam unter stetem Umschwenken mit 2—4 ml Oxinlösung. Die Konzentration an freier Essigsäure darf nur 1—2% betragen; wenn nötig, ist daher nach der Fällung mit heißem Wasser zu verdünnen. Zur teilweisen Neutralisation der Essigsäure setzt man für je 0,5 ml Fällungsreagens 2 Tropfen NH_4OH zu. Man läßt 10 min auf dem Wasserbad absitzen, erkalten, filtriert unter Verwendung des Pt-Filterstäbchens, wäscht mehrmals mit heißem Wasser, trocknet bei 130—140° und führt durch vorsichtiges Glühen in Uranoxyd über. Zur Reinigung wird es längere Zeit mit HNO_3 (1 : 5) auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung saugt man in einen anderen samt Filterstäbchen gewogenen Pt-Tiegel und dampft zur Trockne. Man nimmt mit einem Tropfen HNO_3 und 5 ml Wasser auf und fällt abermals mit 8-Oxychinolin. Die Umfällung wird noch etwa 1—2mal wiederholt, bis der Uranwert konstant ist. — Falls V, Zn und Ni zugegen sind, müssen diese Elemente gesondert abgetrennt werden[1]. — *Th-Bestimmung*: Den Rückstand der U-Extraktion mit Äther sowie die bei den Hydroxylaminfällungen erhaltenen Niederschläge löst man in HNO_3, dampft ein und nimmt mit 5 ml HNO_3 und 50 ml Wasser auf. In dieser Lösung bestimmt man Th nach F. Hecht und E. Kroupa[2].

Die Bestimmung von Uran neben größeren Mengen Phosphorsäure gelingt nach F. Hecht und M. Gerhold[3] durch Abtrennung der Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat, Abscheidung der Hauptmenge Molybdän als Molybdänsäure und Isolierung des Urans durch Ausätherung als Uranylnitrat aus NH_4NO_3-haltiger, schwach salpetersaurer Lösung. Bei 50 mg U erhält man einen Minusfehler von 1—3%, bei 5 mg U einen solchen von 4—5%.

Aus 50 ml der Ausgangslösung, die nicht mehr als 100 mg P_2O_5 enthalten soll, wird H_3PO_4 durch das bekannte Ammoniummolybdatverfahren entfernt. Das Filtrat engt man nach Zusatz einiger Milliliter konz. HNO_3 auf ein kleines Volumen ein, filtriert von der ausgeschiedenen Molybdänsäure ab und wäscht diese mit heißem Wasser. Das fast zur Trockne verdampfte Filtrat spült man mit 7—10 ml 10%iger NH_4NO_3-Lösung und 0,5—1 ml HNO_3 (D 1,4) in einen Schacherl-Extraktor. Bei einer U-Menge bis zu 50 mg extrahiert man 3 Std, bei höheren U-Mengen 4—5 Std. Nach der halben Extraktionszeit fügt man von neuem 0,5 ml Salpetersäure zu. Zum Absaugen des Äthers bedient man sich eines größeren Absaugapparates[4]. Wenn kein Äther mehr übergeht, versetzt man die Lösung mit so viel CO_2-freiem NH_4OH, als zum Abscheiden von $(NH_4)_2U_2O_7$ erforderlich ist. Der dabei frei werdende restliche Äther wird ebenfalls abgesaugt und die Lösung zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit einigen ml 10%iger

[1] Hecht, F., u. F. Korkisch: Mikrochemie **28**, 30, (1940).
[2] Hecht, F., u. E. Kroupa: diese Z. **102**, 81 (1935).
[3] Mikrochemie (Wien) **35**, 359 (1950).
[4] Kroupa, E.: Mikrochemie (Wien) **27**, 167 (1930).

NH_4NO_3-Lösung und HNO_3 aufgenommen, worauf man die Extraktion und die anschließenden Operationen wiederholt. Schließlich bestimmt man Uran als Uranyloxychinolat[1]. H. Mesech.

Mangan. *Ein empfindlicher und spezifischer Mikronachweis von Mangan* gelingt nach V. Hovorka und Z. Holzbecher[2] durch Tüpfeln mit einer 1%igen alkoholischen Lösung von Diacetyl-oxim-thiosemicarbazon. Empfindlichkeit auf Reagenspapier 0,03 [B] ^{0,03}, auf der Tüpfelplatte 0,2 [A] ^{0,03}.

Nachweis auf Reagenspapier (aus Blaubandpapier und der 1%igen Reagenslösung in Alkohol bereitet): Man tüpfelt mit 1 Tropfen der neutralen oder schwach sauren Analysenlösung und setzt den Fleck 20 sec NH_3-Dämpfen aus. Rotviolettfärbung zeigt Mn an. Bei Gegenwart von Ag, Pb, Hg^{II}, Cu, Cd, Bi, UO_2, Co und Zn zeigt sich ein gelber oder grünbrauner bis brauner, von einem violettroten Ring umgebener Fleck. Ein rotbrauner Fleck kann auf Ni hinweisen; zu dessen Maskierung muß anschließend mit 15%iger KCN-Lösung getüpfelt werden. Fe^{III} beeinträchtigt den Nachweis durch starke Dunkeltönung; in diesem Falle setzt man der Analysenlösung zu Beginn ein gleiches Volumen einer 25%igen Kaliumnatriumtartrat-Lösung hinzu. — *Nachweis auf der Tüpfelplatte:* Um störende Färbungen durch Ag, Pb, Cu, Cd, Bi, Fe^{III}, Ni und Zn zu vermeiden, maskiert man mit KCN und Kaliumnatriumtartrat. Man versetzt 1 Tropfen der Analysenlösung nacheinander mit je 2—3 Tropfen Reagens und Alkalitartrat und je 2 Tropfen NH_4OH und KCN. Bei Gegenwart von Hg^{II}, Co und UO_2 mißlingt dieser Nachweis. — Die Arbeit gibt außerdem Auskunft über die Erfassungsgrenzen von Mn bei Anwesenheit anderer Metalle und über deren zulässige Mengen. H. Mesech.

Das Verfahren der Manganbestimmung nach Procter-Smith in Form seiner neueren Modifikationen[3] wurde von M. Jean[4] wieder untersucht. Es ergab sich, daß die Acidität für die Oxydation mit Persulfat große Bedeutung hat. Mit zunehmender H_2SO_4-Konzentration werden die Manganwerte immer ungenauer. Die Zerstörung des Persulfatüberschusses nach Oxydation des Mangans zu Permanganat erfolgt zuverlässig schon bei längerem Erhitzen auf eine Temperatur knapp *unter* 100°. Selbst kurzes Kochen muß vermieden werden, da sonst teilweise Reduktion der Permangansäure eintritt. Anwesenheit von Metaphosphorsäure ist unbedingt notwendig. In Gegenwart von Orthophosphorsäure allein sind die Manganwerte sehr fehlerhaft und unregelmäßig. In Metaphosphorsäure enthaltenden Lösungen können bis zu 300 mg Mn bestimmt werden. Es werden Arbeitsvorschriften für folgende Materialien angegeben:

1. *Ferromangan.* Man löst 0,5 g Probe in 50 ml Schwefelsäure (1 : 10), oxydiert mit 3—5 ml Salpetersäure (D 1,33), gibt bei Gegenwart von Kieselsäure 2—3 ml 40%iger Flußsäure zu, verdünnt auf etwa 200 ml, filtriert in 500 ml-Meßkolben, wäscht mit heißem Wasser, raucht den Rückstand nach dem Veraschen mit Flußsäure-Schwefelsäure ab, schmelzt den verbleibenden Rest mit $KHSO_4$, nimmt die Schmelze mit Wasser und etwas H_2O_2 auf, vereinigt mit dem ersten Filtrat und füllt zur Marke auf. Ein 100 ml betragender Anteil wird zum Sieden erhitzt und nacheinander mit 2—3 g NaF, 15 ml Orthophosphorsäure (1,71), 50 ml Metaphosphorsäurelösung (100 g/l), 10 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung und 5—6 g $(NH_4)_2S_2O_8$

[1] Hecht, F., u. W. Reich-Rohrwig: Monatsh. Chem. **53/54**, 596 (1929); vgl. diese Z. **88**, 136 (1932).

[2] Coll. českoslov. chem. Commun. **15**, 281 (1950).

[3] Travers, A.: Bull. Soc. chim. France **57**, 247, 256 (1925); C. r. **182**, 972, 1088 (1926); Lang, R., u. K. Kurz: diese Z. **85**, 181 (1931); **86**, 288 (1931).

[4] Analytica Chimica Acta **4**, 360 (1950).

versetzt. Man erhitzt 1—1½ Std lang auf 80—85°, kühlt ab und titriert mit 0,2 n H_2SO_4-saurer Lösung von Mohrschem Salz unter Zusatz von Diphenylaminsulfonat als Indicator.

2. *Silicomangan und Silicium-Mangan-Aluminium.* Man versetzt 0,5 g im Platintiegel mit 10 ml Wasser, 0,5 ml Schwefelsäure und hierauf tropfenweise mit 5 ml 40%iger Flußsäure. Dann verdünnt man auf 200 ml, filtriert in einen 500 ml-Meßkolben, schmelzt den Rückstand mit 5—15 g Na_2O_2, eventuell unter Zusatz von Na_2CO_3, löst die Schmelze in 60 ml Schwefelsäure (1 : 2) und 2—3 ml Perhydrol, erhitzt mit 10 ml Salpetersäure (1,33) zum Kochen, filtriert zu dem ersten Filtrat, füllt zur Marke auf und verfährt wie oben.

3. *Silicium-Mangan-Chrom.* Man behandelt 1 g Probe wie oben mit Flußsäure, verdampft zur Trockne, schmelzt den Rückstand mit 15 g Na_2O_2, löst die Schmelze in 300 ml kochendem Wasser, setzt 1—2 g Na_2O_2 zu, kocht 15 min, filtriert durch einen Filtertiegel, wäscht mit heißem Wasser, löst die Hydroxyde mit 15 ml Schwefelsäure (1 : 2) und einigen Tropfen Perhydrol vom Filter, wäscht mit möglichst wenig Schwefelsäure (1 : 2), dann mit heißem Wasser, oxydiert mit einigen Millmeter Salpetersäure (1,33), kühlt, füllt auf 500 ml auf und verfährt weiter wie unter 1.

4. *Manganmineralien.* Man löst 1 g der fein zerkleinerten Probe in Salzsäure (1.18), raucht mit Schwefelsäure ab, nimmt mit Wasser auf, filtriert in 500 ml-Meßkolben, schmelzt den Rückstand mit $KHSO_4$ und verfährt weiter wie unter 1.

A. Kurtenacker.

Zär colorimetrischen Bestimmung kleiner Mangangehalte in Gläsern arbeiteten F. Hecht und A. Gottlieb[1] zwei Verfahren aus. Das erste Verfahren beruht auf der Oxydation des Mangans mit Perjodat zu Permanganat, das zweite Verfahren auf der Orangerotfärbung, welche Mangan(II)-salze mit Formaldoxim geben. I. Zur Aufnahme der Eichkurve versetzt man $MnSO_4$-Lösungen mit 1—20 μg Mn (Gesamtvolumen etwa 40 ml) in einem 100 ml-Meßkolben mit je 10 ml konzentrierter Schwefelsäure und 0,2—0,4 g Kaliumperjodat, kocht 1 min, läßt 5—10 min stehen, kühlt ab, füllt mit doppelt destilliertem Wasser auf 100 ml auf und mißt die Durchlässigkeit im lichtelektrischen Universalcolorimeter nach Lange mit Grünfilter V G 9 in der 100 ml-Küvette. Um die Mangangehalte in Gläsern zu bestimmen, wird 1 g des zu untersuchenden Glases in bekannter Weise mit Flußsäure und Schwefelsäure aufgeschlossen. Nach Filtrieren vom ausgeschiedenen Calciumsulfat, Auswaschen und Oxydation wird mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt und 25 ml davon wie oben behandelt. Gefärbte Ionen wie $Fe^{...}$, $CrO_4^{..}$, $Co^{..}$ und $Ni^{..}$ stören erst bei Konzentrationen, die gewöhnlich in Gläsern nicht vorhanden sind. Zur Kompensation der Eigenfärbung der Ionen teilt man bei höheren Gehalten die oxydierte Probe in 2 Teile, bringt in dem einen Teil mit Natriumazid die Permanganatfarbe zum Verschwinden und stellt mit dieser Probe das Instrument auf den Nullpunkt ein. In der zweitenProbe wird nach dieser Einstellung die Extinktion bestimmt.

II. Die Reaktion mit Formaldoxim ist 10mal empfindlicher als die mit Perjodsäure. Die untere Grenze der Bestimmbarkeit liegt bei 0,05 μg Mn. Formaldoxim reagiert außer mit Mangan auch mit anderen Metallen (Fe, Cu, Co, Ni). Um die Störungen durch diese Metalle, von denen praktisch vorwiegend Eisen in Betracht kommt, auszuschalten, setzt man Weinsäure zu, überführt dann in Cyankomplex, beseitigt die Eisenfärbung mit Hydroxylamin und bindet den Cyanidüberschuß an Zinksalz. Zur Herstellung von Formaldoxim erhitzt man 10 g Paraformaldehyd und

[1] Hecht, F., u. A. Gottlieb: Mikrochemie (Wien) **35**, 329 (1950); Gottlieb, A., u. F. Hecht: Mikrochemie (Wien) **35**, 337 (1950).

23.5 g Hydroxylaminsulfat mit 100 ml Wasser unter Umschütteln bis zur klaren Lösung. Das Reagens ist mehrere Wochen haltbar. *Arbeitsgang:* 1 g Glas wird mit Flußsäure-Schwefelsäure aufgeschlossen und die Lösung in einen 100 ml-Meßkolben filtriert. Nach dem Auffüllen auf 100 ml wird ein aliquoter Teil (10—25 ml, je nach dem Mangangehalt) in einen zweiten 100 ml-Meßkolben pipettiert und mit 0,5 ml 2 molarer Weinsäurelösung versetzt. Man neutralisiert hierauf mit Ammoniak, fügt 4 ml 10%ige Kaliumcyanidlösung zu, kocht etwa 1 min, kühlt und versetzt mit 5 ml 2 m Weinsäurelösung, 2 ml $ZnSO_4$-Lösung (10 g Zn" l) und 5 ml 1%iger Hydroxylaminsulfatlösung. Nach Auffüllen auf 100 ml werden 50 ml in einem dritten 100 ml-Meßkolben mit 1 ml Reagens und dann sofort mit 5 ml konzentriertem Ammoniak versetzt und auf 100 ml aufgefüllt. Der im zweiten Kolben verbliebene Rest wird mit 5 ml Ammoniak versetzt, ebenfalls auf 100 ml aufgefüllt und als Vergleichlösung verwendet. Die Messung erfolgt mit Blaufilter BG 5. Der Mangangehalt wird einer Eichkurve entnommen, die man mit Hilfe der Standardmanganlösungen herstellt. Bei sehr geringen Manganmengen wird eine bestimmte Menge (400 μg Mn) zugefügt, der Wert bestimmt und davon werden die 400 μg wieder abgezogen. Die Werte der Kaliumperjodat- und der Formaldoximmethode stimmen gut überein.

K. H. Lichtenberger.

Rhenium. *Die Reaktionen auf Rhenium* überprüfte Cl. Duval[1] mit dem Ergebnis, daß die von N. S. Poluektov[2] angegebene und im „*Deuxième Rapport de la Commission internationale*"[3] empfohlene Methode des Nachweises mit Zinn(II)-chlorid und Natriumtellurat die beste ist. Molybdän wird dabei am besten durch Weinsäure maskiert. Der von W. Geilmann und F. W. Wrigge[4] vorgeschlagene mikroskopische Nachweis von dreiwertigem Rhenium mit Acridin, der im „Deuxième Rapport" für Perrhenat empfohlen wird, ist mit dreiwertigem Rhenium deutlicher und empfindlicher als mit siebenwertigem. Im übrigen zieht der Verfasser dem Acridin das ebenfalls von Geilmann und Wrigge empfohlene Pyridinchlorhydrat vor, mit welchem Krystallbildungen entstehen, welche an „sechsseitige Spinnengewebe" erinnern. Die Nachweisgrenze ist wie mit Acridin 4 μg Re in 0,020 ml.

A. Eichler.

Nach einer früher beschriebenen Methode von S. Tribalat[5] lassen sich *Rheniumspuren* aus den Lösungen ihrer Erze als Tetraphenylarsoniumperrhenat durch Extraktion mit Chloroform isolieren und bestimmen. Wie sich nach Ermittlung der Verteilungskoeffizienten für Wasser und Chloroform ergibt, ist das Tetraphenylphosphoniumchlorid als Reagens ebenso brauchbar wie das früher vorgeschlagene Tetraphenylarsoniumchlorid[6]. H. Mesech.

Eisen. Die Titration von *Eisen(III)-Ion in salpetersaurer Lösung* nach F. R. Bradbury und G. E. Edwards[7] hat R. Flaschka[8] als Mikromethode ausgearbeitet. Hierzu versetzt man die schwach salpetersaure Eisenlösung mit einigen Tropfen 30—40%iger wäßriger Ammoniumthiocyanatlösung und läßt unter gutem Rühren die Maßlösung, eine 0,01 n Quecksilber(I)-nitratlösung zufließen, bis die

[1] Analytica Chimica Acta **2**, 311 (1948).

[2] J. applied Chem. USSR. **9**, 371 (1936).

[3] Réactifs pour l'analyse qualitative minérale, Wepf & Cie., Basel 1945.

[4] Z. anorg. Chem. **231**, 66 (1937); vgl. diese Z. **113**, 221 (1938).

[5] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **3**, 113 (1949); Ann. de Chim. **4**, 323 (1949); vgl. diese Z. **130**, 441 (1950).

[6] Tribalat, S.: Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **4**, 228 (1950).

[7] J. Soc. Chem. Ind. **59**, 96 (1940).

[8] Mikrochemie **35**, 473 (1950).

anfangs kräftige Rotfärbung blasser wird. Gegen Ende der Titration ist nach jedem Tropfen einige Zeit zu warten, da dann die Färbung nur langsam abnimmt. Vollständiges Verschwinden der Färbung zeigt den Endpunkt an. Wenn die Thiocyanatlösung nicht ganz eisenfrei ist, muß sie jeweils in genau abgemessenen Mengen zugesetzt und ihr Quecksilbernitratverbrauch in einem Blindversuch ermittelt werden.

Die Titerstellung erfolgt gegen eine 0,01 n Eisen(III)-Lösung, die man durch Lösen von Mohrschem Salz in verdünnter Salpetersäure erhält. Die Lösung wird vor dem Auffüllen zur Marke zunächst einige Zeit gekocht und dann erkalten gelassen. 0,01 n Quecksilber(I)-nitratlösung stellt man her, indem man etwa 3 g des Salzes in so viel verdünnter Salpetersäure löst, daß die Lösung nach dem Auffüllen zur Marke etwa 3—4% Salpetersäure enthält. Chlorid- und Sulfat-Ion in höherer als 0,1 Normalität stören, doch kann man diesen Fehler durch Verdünnen weitgehend beheben, da die Titration auch noch in großer Verdünnung genau genug ist. Mit der beschriebenen Methode lassen sich noch Mengen bis herab zu 50 μg auf mindestens $\pm$ 4 μg genau bestimmen.

Bei der *Titration von zuckerhaltigen Eisenlösungen* mit Kaliumdichromat treten Störungen durch induzierte Oxydation des Zuckers auf. E. Bishop und A. B. Crawford[1] schlagen deshalb vor, an Stelle von Dichromat das schwächer oxydierende Vanadat zu verwenden.

Man löst die Probe in CO_2-Atmosphäre in verdünnter Salzsäure unter Erwärmen, kühlt unter dauerndem Luftabschluß ab und bringt in einem Meßkolben auf Volumen.

Zur Bestimmung des Eisen(II)-Ions gibt man zu einem aliquoten Teil der Lösung 50 ml 4 n Schwefelsäure und 6 ml syrupöse Phosphorsäure, setzt einen Überschuß an 0,1 m Natrium- oder Ammoniumvanadatlösung zu sowie 3 Tropfen 0,2%iger wäßriger Bariumdiphenylaminsulfonatlösung. Wenn sich die Färbung des Indicators nicht zu seiner vollen Tiefe entwickelt, muß noch mehr Vanadatlösung zugegeben werden. Dann titriert man mit 0,1 m Eisen(II)-sulfatlösung, die gegen die Vanadatlösung eingestellt ist, bis zur rein grünen Farbe zurück.

Das Gesamteisen wird in gleicher Weise bestimmt, nachdem man einen aliquoten Teil nach Zusatz von Salzsäure in bekannter Weise mit Zinn(II)-chlorid reduziert und mit Quecksilber(II)-chloridlösung versetzt hat. Gute Werte erhält man, wenn die jeweils titrierte Eisenmenge etwa 0,4 g beträgt. Die Vanadatlösung wird gegen spektralreines Eisen, Mohrsches Salz oder Eisen(II)-sulfatlösung von bekanntem Gehalt eingestellt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen des Verfassers decken sich mit der Feststellung von G. G. Rao und J. V. S. Ramanjaneyulu[2], daß die Titration alkoholhaltiger Eisen(II)-salzlösungen mit Dichromat zu hohe, mit Vanadat aber richtige Werte liefert. A. Eichler.

H. Flaschka[3] berichtet über eine neue Methode zur *Mikrobestimmung von Eisen durch Reduktion mit 3%igem Zinkamalgam* und Titration mittels Kaliumbichromat bzw. Cer(IV)-sulfat. Die Reduktion erfolgt in einem Mikroreduktor gemäß Abb. 1. In den Reduktor kommt 3%iges Zinkamalgam in einer Menge, die dem halben Volumen der Kugel *B* entspricht. Dazu fügt man die Probelösung, 1—2 Spatelspitzen voll Natriumhydrogencarbonat und 4—6 n Salzsäure, bis sich die anfängliche Trübung löst, und verschließt mit dem Schliffstopfen. Das sich entwickelnde CO_2 treibt die Luft durch den Hahn *H* aus der Apparatur. Wenn die

[1] Analyst **75**, 273 (1950).
[2] Current Sci., (Indien) **18**, 72 (1949).
[3] Mikrochemie (Wien) **35**, 56 (1950).

Gasentwicklung nachgelassen hat, schüttelt man bei geschlossenem Hahn erst vorsichtig, dann bis zur Beendigung der Reduktion kräftig. Nach spätestens 3 min liegt alles Eisen in der zweiwertigen Form vor. Man dreht den Reduktor um, so daß das Amalgam vollständig in die Kugel *B* fließt, stellt wieder gerade, öffnet den Schliffstopfen, setzt das Trichterchen auf und spült Amalgam und Kugel zweimal mit 5 ml Wasser nach. Hierauf säuert man die Lösung mit 2–5 ml Schwefelsäure 1 : 5 an und titriert entweder mit 0,05—0,01 n Kaliumbichromatlösung unter Verwendung von Diphenylaminsulfonsäure als Indicator bis zum bleibenden Farbumschlag nach violett oder mit 0,005 n Cer(IV)-sulfatlösung und Ferroin als Indicator bis zum Verschwinden der roten Farbe. Man muß beim Titrieren darauf achten, daß beim Schwenken des Kölbchens kein Amalgam von *B* nach *A* zurückfließen kann. Um bei größeren Eisenmengen eine Indicatorkorrektur bei der Bichromattitration zu vermeiden, setzt man der Titrationsflüssigkeit einige Tropfen der wie folgt vorbereiteten Indicatorlösung zu: Einige Körnchen Eisen(II)-sulfat werden in 2 ml Schwefelsäure (1 : 20) gelöst, mit 3—5 Tropfen Indicator-Lösung versetzt und auf violett titriert. Der Indicator für die Titration mit Cer(IV)-sulfat wird folgendermaßen hergestellt: 12 Tropfen m/40 Ferroin-Lösung und 5 ml Schwefelsäure 1 : 5 werden mit 20 ml Wasser verdünnt und mit Cer(IV)-sulfatlösung auf eben rein blau titriert. Zur Titration wird so viel von dieser Mischung zugegeben, bis sich eine deutliche Rotfärbung der Flüssigkeit ergibt, dann wird auf farblos titriert. K. H. Lichtenberger.

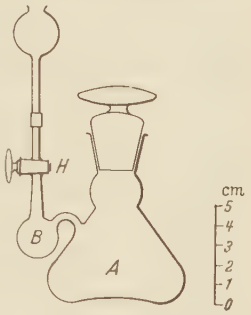

Abb. 1. Mikroreduktor.

Als neues empfindliches colorimetrisches Reagens auf Fe(III) empfehlen M. Cefola, W. S. Andrus, Br. R. Miccioli und L. K. Yanowski[1] „TTA" (2-Thenoyltrifluoraceton, $C_4H_3S{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}CF_3$), an dessen Biketogruppe sich ein drittel Fe im Austausch mit 1 H anlagert unter Bildung einer blaßrosa bis blutroten Färbung. Man benützt eine 0,5 molare Benzollösung des Reagenses zur Tüpfelung auf Papier oder mit fünfmal größerer Empfindlichkeit eine acetonische oder alkoholische Reagenslösung für die Tüpfelplatte. Die Eisenlösung säuert man am besten mit 5 molarer Salpetersäure an; Schwefelsäure, Salzsäure, Flußsäure und Phosphorsäure ergeben weniger intensive Färbungen, die auch mehr oder weniger schnell ausbleichen. Man läßt zur Farbentwicklung 1—10 min stehen und vergleicht mit gleichzeitig angesetzter Standardlösung. Erfassungsgrenze 0,5 μg, Grenzkonzentration 1 : 100000. Von Fremd-Ionen wirken Co^{++}, Cu^{++} und Cr^{+++} in mehr als 50facher Menge (im Verhältnis zum Eisen) störend. Ni^{++}, UO_2^{++}, Os^{++++}, F' stören erst in mehr als 500facher Menge, Pb^{++}, Sn^{++}, Mn^{++}, $PtCl_4''$, Tartrat, Oxalat, Phosphat, Silicat in mehr als 1000facher Menge. Andere Ionen sind ohne Einfluß. H. Zellner.

Die Trennung von Eisen(III)-Ion als basisches Formiat von Kupfer, Cadmium, den zweiwertigen Metallen der Ammoniumsulfidgruppe und den Erdalkalien beschreiben H. H. Willard und J. L. Sheldon[2]. Die Fällung wird bei einem p_H-Wert von etwa 1,6—2,0 beginnend (0,66—0,022 g Eisen) durch Hydrolyse von Harnstoff bewirkt und liefert einen dichten, leicht filtrier- und auswaschbaren Niederschlag, der weniger fremde Ionen einschließt als der nach einer anderen Hydrolyse-Trennungsmethode erhaltene. Durch Anwendung des Prinzips der Zweistufenfällung, bei der man die Hydrolyse zunächst nur bis zu einem p_H-Wert der Lösung von etwa 2,5

[1] Mikrochemie (Wien) **35**, 434 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 1162 (1950).

gehen läßt und im Filtrat durch weiteren Harnstoffzusatz erst auf den endgültigen p_H-Wert 4,0 bringt, läßt sich die Trennung noch vervollkommnen. Die doppelte Fällung kommt nicht so sehr für die Bestimmung des Eisens selbst in Betracht als für die Bestimmung der anderen Metalle im Filtrat des Eisenniederschlages. Da Eisen(III)-Ion in Gegenwart von Ameisensäure durch Chlorid-Ion etwas reduziert wird, setzen die Verfasser bei der Trennung Wasserstoffperoxyd zu, durch das allerdings kleine Mengen Mangan (etwa 0,3 mg bei der Bestimmung von 0,112 g Eisen neben 1,0 g Mangan) mit dem Eisen gefällt werden. Kupfer wird bei p_H 3,8 bereits in merklicher Menge als basisches Chlorid abgeschieden. H_2O_2 wird in der Wärme durch Kupfersalz stürmisch zersetzt. Man läßt daher Cu-haltige Lösungen vor dem H_2O_2-Zusatz abkühlen.

Die Trennung wird im Prinzip folgendermaßen ausgeführt: Die etwa 400 ml betragende Flüssigkeit, welche die zu trennenden Metalle als Chloride enthält, versetzt man mit 2 ml Ameisensäure (D 1,2), 10 g Ammoniumchlorid, 2,0—7,5 g Harnstoff als frisch bereitete 10%ige Lösung und gibt soviel Salzsäure zu, daß sich der günstigste p_H-Wert einstellt (2,0 bei 0,02 g Eisen, 1,55 bei 0,66 g Eisen). Man erhitzt hierauf zum Sieden und setzt, etwa 10 min bevor der vorgeschriebene p_H-Wert erreicht ist, 5 ml 3%iges Wasserstoffperoxyd zu. Den auf schnell laufendem Papierfilter gesammelten Niederschlag wäscht man 15mal mit heißem, 1% Ammoniumnitrat enthaltendem Wasser, das einen p_H-Wert von 4,0 haben soll.

Für die *Verteilung von Eisen(III)-cupferrat zwischen Chloroform und wäßriger Phase* stellen E. B. Sandell und Phyllis F. Cummings[1] die Gleichung auf:

$$\frac{[FeCf_3]_{CHCl_3}}{\Sigma[Fe]_{H_2O}} = K' \frac{[HCf]^3_{CHCl_3}}{[H^+]_{H_2O}}.$$

Die Größe von K' hängt sowohl von der Konzentration an Chlor-Ion als auch von der an indifferenten Elektrolyten ab. Die Richtpunkte einer graphischen Darstellung lassen folgende Werte für K' in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration entnehmen:

HCl:	1 m	2 m	3 m	4 m
K':	8,77	8,34	7,89	7,51.

Wenn die Konzentration an freiem Nitrosophenylhydroxylamin in Chloroform 0,1 m ist, dann nimmt das Verhältnis $[FeCf_3]_o : \Sigma[Fe]_w$ in 1 m salzsaurem Medium den Wert 6×10^5 an. Eine zweimalige Extraktion mit Chloroform bei einer Endkonzentration an Nitrosophenylhydroxylamin in Chloroform von 0,1 m führt also zu praktisch vollständiger Eisenfreiheit der wäßrigen Phase. Der Wert von K' für Aluminium und Beryllium kann wegen der Säurelöslichkeit ihrer Cupferrate nicht direkt bestimmt werden. Rechnerische Überlegungen ergeben für K' von Aluminiumcupferrat in 1 m Salzsäure größenordnungsmäßig 3×10^2. Wegen der relativen Höhe dieses Wertes muß bei Anwesenheit von viel Eisen die Wasserstoff-Ionen- und Cupferronkonzentration überwacht werden. Es empfiehlt sich in solchen Fällen, das in die Chloroformphase gegangene Aluminiumcupferrat mit salzsäurehaltigem Wasser, dem man Cupferron zugesetzt hat, zurückzuextrahieren. A. Eichler.

Kobalt, Nickel. Die bekannte Methode der *potentiometrischen Titration von Kobalt(II)-salzen* mit $K_3Fe(CN)_6$-Lösung[2] wurde von J. T. Yardley[3] so verbessert, daß die Serienbestimmung von Kobalt mit einem Fehler von weniger als $\pm$ 0,1%

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1356 (1949).

[2] Vgl. unter anderem P. Dickens und G. Maassen: Arch. Eisenhüttenw. **9**, 487 (1935); vgl. diese Z. **114**, 229 (1938); O. Tomíček und F. Freiberger: J. Amer. Chem. Soc. **57**, 801 (1935); vgl. diese Z. **105**, 453 (1936).

[3] Analyst (Lond.) **75**, 156 (1950).

durchgeführt werden kann. Nickel in gleichen Mengen wie Kobalt stört nicht, wohl aber Eisen, wenn seine Konzentration $^1/_{20}$ der Kobaltmenge überschreitet.

25 ml 0,1 n $K_3Fe(CN)_6$-Lösung werden mit 100 ml 5 n NH_3-Lösung, die 5 g Citronensäure enthält, verdünnt. Diese Lösung wird, um den Luftsauerstoff auszuschließen, mit etwa 25 ml Leichtpetroleum (Kp 100—120°) überschichtet und nicht zu rasch mit der Kobaltsulfatlösung, die etwa 0,05 mol sein soll, titriert. Wenn das Potential der Lösung von 300 auf etwa 100 mV abgesunken ist, setzt man nur noch halbe Tropfen zu und wartet jedesmal konstante Einstellung ab. Unmittelbar nach Erreichung des Endpunktes wird das Potential der Lösung negativ gegenüber der gesättigten Kalomel-Bezugselektrode. Unter den gegebenen Bedingungen ist es aber nicht nötig, die Titration über den Punkt des Umkehrpotentials fortzusetzen. — Als Arbeitselektrode wurde blankes Platin verwendet. Während der Titration muß mit einer leistungsfähigen mechanischen Vorrichtung gerührt werden. Als Urtitersubstanz zur Einstellung der $K_3Fe(CN)_6$-Lösung dient reines $K_3Co(CN)_6$, dessen Herstellung genau beschrieben wird. H. Mesech.

Die colorimetrische Bestimmung kleiner Kobaltmengen mit Nitroso-R-Salz kann nach A. J. Hall und R. S. Young[1] in kupferhaltigen Proben ohne vorhergehende Trennung durchgeführt werden, wenn man gegenüber der üblichen Arbeitsweise die Zusätze von Natriumacetat und Salpetersäure erhöht. 10—12 mg Cu stören die Bestimmung von 0,1—0,5 mg Co nicht. Größere Mengen Kupfer müssen entfernt werden. Zur *Durchführung der Analyse* wird so viel Substanz, als 0,1—0,5 mg Kobalt entspricht, mit Königswasser, nötigenfalls unter Zusatz von Brom oder Fluorwasserstoffsäure, in Lösung gebracht. Die Lösung versetzt man mit 5 ml Phosphorsäure-Schwefelsäuregemisch (150 ml konzentrierte Phosphorsäure und 150 ml konzentrierte Schwefelsäure mit Wasser auf 1 l gebracht), raucht bis zum Entweichen starker Schwefelsäuredämpfe ab und setzt das Abrauchen noch 5 min fort. Nach dem Erkalten nimmt man mit 20 ml Wasser unter Erhitzen zum Sieden auf, fügt 30 ml Natriumacetatlösung (500 g Natriumacetattrihydrat mit Wasser zu 1 l gelöst) sowie 10 ml 0,2%ige wäßrige Nitroso-R-Salz-Lösung zu und erhitzt genau 1 min zu starkem Sieden. Durch Zusatz von 10—12 ml konzentrierter Salpetersäure zur siedenden Lösung bringt man die ausgeschiedenen Flocken in Lösung, kocht 1 min, längstens 2 min, kühlt, verdünnt mit Wasser auf genau 100 ml, filtriert durch ein trockenes, dichtes Papierfilter und photometriert nach bekannten Methoden[2]. A. Eichler.

Um Kobalt in Gegenwart nichtflüchtiger Radikale (Wolframat, Chromat oder dergleichen) *zu bestimmen*, wird häufig das Hydroxyd mit Alkali und einem Oxydationsmittel gefällt, wodurch sich aber infolge von Einschlüssen zu hohe Resultate ergeben. Wie L. C. W. Baker und Th. P. McCutcheon[3] zeigen, lassen sich genaue Werte erreichen, wenn man an Stelle von Alkali oder in zweiter Fällung nach Alkali quaternäre organische Ammoniumhydroxyde, z. B. Trimethylbenzylammoniumhydroxyd („Triton B") verwendet und das Kobalt schließlich in $CoSO_4$ überführt und wägt. Die notwendigen organischen Basen lassen sich leicht frei von nicht flüchtigen Verunreinigungen aus dem quaternären Ammoniumsalz mittels Ionenaustauscher erhalten.

10 ml der zu untersuchenden Lösung werden unter Zusatz von etwas Papierpülpe heiß mit 1 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd und 5 ml 3 n Natronlauge vorsichtig unter Rühren gefällt. Man kocht kurz auf, filtriert noch warm durch eine Filterröhre

[1] Analytic. Chemistry **22**, 497 (1950).

[2] Young, R. S., E. F. Pinkney und R. Dick: Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **18**, 474 (1946).

[3] Analytic. Chemistry **22**, 944 (1950).

mit Sinterscheibe, die mit Papierpülpe bedeckt und zuvor mit derselben Lauge durchgewaschen ist, achtet darauf, daß der Niederschlag niemals trocken gesaugt wird, wäscht mit 40 ml heißem Wasser, löst mit 2 ml heißer konzentrierter Salzsäure aus der Filterröhre heraus, raucht die Lösung im mit Uhrglas bedeckten Becherglas ab und zerstört organische Substanz mit 0,5 ml konzentrierter Salpetersäure. Man verdünnt, versetzt die Lösung genau wie zuvor mit Wasserstoffperoxyd, neutralisiert aber diesmal tropfenweise mit 2,5 n wäßriger Lösung von „Triton B". Der Niederschlag wird auf dem Filter wie zuvor gewaschen und dann mit Salzsäure gelöst. Die Kobaltchloridlösung raucht man im Becher mit 0,5 ml konzentrierter Schwefelsäure bis auf 3 ml ab, zerstört die organische Substanz mit 1 ml konzentrierter Salpetersäure, überträgt die Lösung in einen 15 ml Porzellantiegel, bringt sie nach und nach mit dem Waschwasser im Luftbad über kleiner Flamme zur Trockene und vertreibt die letzten SO_3-Spuren unter Zusatz von etwas Wasser. Dann erhitzt man kurz mit voller Flamme und glüht 25 min bei 550° im Muffelofen. Man wägt als $CoSO_4$.

H. Zellner.

Zur Bestimmung sehr kleiner Mengen Kobalt und Nickel in Berylliumverbindungen verwenden T. C. J. Ovenston und C. A. Parker[1] für Kobalt das spektrophotometrische Verfahren mit Nitroso-R-Salz, für Nickel das spektrophotometrische Verfahren mit Dimethylglyoxim und Oxydationsmittel. Beide Verfahren wurden genau überprüft.

Bei der *Kobaltbestimmung* müssen mindestens 8 Mole Nitroso-R-Salz je g-Atom Co zugegen sein, die Farbmessung erfolgt am besten bei 500 mμ, weil bei dieser Wellenlänge die Blindlösung nur 5% der Extinktion der Komplexlösung besitzt, während im Bereich des Absorptionsmaximums bei 415 mμ die Blindlösung 50% der Extinktion der Komplexlösung hat. — *Arbeitsvorschrift* für die Kobaltbestimmung in Berylliumverbindungen. Man überführt die 0,25 g BeO enthaltende Verbindung in Sulfat und bringt auf ein Gesamtlösungsvolumen von 5 ml, in welchem eine 1,3 ml 10 n Schwefelsäure entsprechende Säuremenge vorhanden sein soll. Nach Zugabe von 2 ml 3 m Natriumacetatlösung läßt man 2 ml 10 n Natronlauge zu der in schwachem Sieden gehaltenen Lösung zutropfen, engt auf etwa 5 ml ein, fügt 1 ml 0,05%ige Nitroso-R-Salzlösung zu und taucht den Kolben sofort für genau 1 min in ein kochendes Wasserbad. Dann nimmt man den Kolben heraus, fügt tropfenweise unter ständigem Drehen 2 ml Salpetersäure (1,42) zu, bringt für eine weitere Minute in das Wasserbad zurück, kühlt, verdünnt in einem Meßkolben auf genau 10 ml und mißt die Extinktion in einer 1 cm-Küvette bei 500 mμ gegen eine Blindlösung. Die Kobaltmenge in Teilen je Million wird einer Eichkurve entnommen.

250 μg Cu und mäßige Mengen Eisen(III) beeinträchtigen die Bestimmung nicht, dagegen stören mehr als 50 μg Eisen(II).

Für die *Nickelbestimmung* wurden mit Br als Oxydationsmittel beständigere Lösungen und besser reproduzierbare Resultate erhalten als mit Jod. In der folgenden Arbeitsvorschrift sind die günstigsten Bedingungen in bezug auf die Konzentrationen an Brom, Ammoniak usw. berücksichtigt: Man verfährt zunächst wie bei der Kobaltbestimmung, bringt aber die schwefelsaure Lösung auf genau 6 ml (enthaltend 1,3 ml 10 n H_2SO_4-Lösung). Diese in einem Kolben mit Glasstopfen befindliche Lösung versetzt man mit genau 2 ml 50%iger Triammoniumcitratlösung und nach dem Abkühlen mit genau 1 ml 0,5 vol%igem Bromwasser. Nach 10 min werden genau 3 ml 12 n NH_4OH tropfenweise unter Kühlen zugegeben, wobei die Lösung farblos werden soll. Man kühlt auf Raumtemperatur, versetzt mit genau 1 ml 0,1%iger Lösung von Dimethylglyoxim in n Ammoniak, läßt die Lösung, die ein Volumen von 13 ml hat 25 $\pm$ 10 min im Dunkeln stehen, mißt die Extinktion

[1] Analytica Chimica Acta **4**, 142 (1950).

in 1 cm-Küvette bei 442,5 mμ gegen eine Blindlösung und entnimmt den Nickelgehalt in Teilen je Million einer Eichkurve.

Fe, Cr, Co oder Cu stören, die Störungen durch kleine Mengen dieser Metalle können durch Messung entsprechend hergestellter Blindlösungen ausgeschaltet werden. Mangan stört in Mengen über 25 μg.

Eine Extinktion von 0,005 bei einer Schichtdicke von 1 cm entspricht 0,02 μg Co bzw. Ni je ml. A. Kurtenacker.

Für die Schnellbestimmung kleiner Mengen Kobalt im Nickelelektrolyten und im Nickelmetall verwendet M. N. Čepik[1] die potentiometrische Titration mit verdünnter Kaliumferrocyanid-Lösung. Zu 100—150 ml Elektrolytlösung werden 10 g Ammoniumchlorid und 50 ml 25%ige Ammoniumhydroxyd-Lösung zugegeben. Danach wird das Elektrodenpaar (15 mm lange Platindrähte) eingetaucht und unter Rühren mit Kaliumferrocyanid bis zum deutlichen Ausschlag des Galvanometers titriert. — Bei der Analyse von Reinnickel löst man 5—10 g in 20—40 ml Salpetersäure (3 : 2), kocht zum Austreiben der Stickoxyde, sättigt mit Ammoniumchlorid, kühlt und verfährt weiter wie oben. Der Titer der Ferrocyanidlösung wird mit einer aus metallischem Kobalt hergestellten Lösung bestimmt. A. Trofimow.

Kobalt, Kupfer und Eisen lassen sich nach R. E. Kitson[2] sehr rasch nebeneinander *als Rhodanide* in acetonhaltiger Lösung spektralphotometrisch bestimmen, indem man dieselbe Lösung bei 3 verschiedenen Wellenlängen, nämlich bei 380, 480 und 625 mμ mißt. Bei diesen Wellenlängen liegen die Extinktionsmaxima der Rhodankomplexe der 3 Metalle. Die Genauigkeit beträgt etwa ± 10%. Der Kupfergehalt der Einwaage muß mindestens 50 μg betragen. Auch ist die Methode nicht für die Bestimmung von Spuren eines der 3 Metalle in Gegenwart von einem großen Überschuß der beiden anderen geeignet. Von anderen Ionen stören $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Hg_2^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, WO_4'' und S_2O_3'' durch Bildung von Niederschlägen, $Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ und Cr_2O_7'' durch eigene Farbe, $BiO^{\cdot}$, $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ und MoO_4'' durch Farbreaktion mit den Reagenzien. Ferner geben Br', J', ClO_3', NO_2', SO_3'', $Hg_2^{\cdot\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$, VO_3' entweder Gelbfärbung oder beeinflussen irgendwie die Farbreaktionen. Alle diese Ionen müssen deshalb vorher durch geeignete Mittel unschädlich gemacht werden. — Kobalt kann nach einem modifizierten Verfahren auch allein neben Eisen und Kupfer ermittelt werden. Alte Reagenzien und unerwartete Oxydationen während der Farbentwicklung können bisweilen zu merklichen Absorptionen bei 380 mμ führen und dadurch Fehler besonders in der Kupferbestimmung hervorrufen.

Die Einwaage soll je 50—500 μg Kobalt und Kupfer sowie 5—50 μg Eisen enthalten. Die 3 Metalle müssen als Ionen vorliegen, organisches Material muß vorher, gewöhnlich durch Veraschen, zerstört werden. Zu der Einwaage in einem 50 ml-Meßkolben gibt man 2 ml konzentrierte HCl, 0,5 ml gesättigte Ammoniumperoxydisulfat-Lösung zur Stabilisierung des Kupfer(II)-Komplexes und eine frisch bereitete Mischung von 25 ml Aceton und 2,5 ml NH_4SCN-Lösung (250 g/500 ml Lösung). Während jeder Zugabe wird gut gemischt und dann mit Wasser aufgefüllt. Man mißt nun die Extinktion der Lösung gegen eine nur aus den Reagenzien hergestellte Lösung innerhalb von 10 min nach Beginn der Farbentwicklung bei 380, 480 und 625 mμ und kann nun die Konzentrationen von Kupfer, Eisen und Kobalt berechnen. Wird nur Kobalt allein gesucht, setzt man statt Salzsäure und Peroxydisulfat $SnCl_2$-Lösung (20 g $SnCl_2$ + 40 ml konzentrierte HCl/100 ml + metallisches Zinn als Stabilisator) zu. Die Extinktion der blauen Lösung wird bei 625 mμ gemessen und die Kobaltkonzentration berechnet oder der Eichkurve entnommen. H. Mesech.

---

[1] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **15**, 1470 (1949)

[2] Analytic. Chemistry **22**, 664 (1950).

Bei ihren kritischen Untersuchungen über Tüpfelreaktionen auf Nickel kommen Simonne Peltier, Thérèse Duval und Cl. Duval[1] zu dem Ergebnis, daß sich die von W. C. Johnson und M. Simmons[2] genau untersuchte Reaktion mit *1,2-Cyclohexandion-dioxim* oder *Nioxim*[3] durch ihre sehr hohe Empfindlichkeit ($5 \cdot 10^{-9}$) auszeichnet, und dadurch, daß die Fällung in stärker saurem Medium als es bei Dimethylglyoxim der Fall ist, erfolgt (p_H 3,4). Die durch Wismut und Eisen hervorgerufene Störung läßt sich durch Zusatz von Weinsäure beheben, die durch Kupfer verursachte durch Fällung in ammoniakalischer Lösung. Kobalt gibt mit dem Reagens eine braunrote Färbung und fällt in saurer Lösung mit dem Nickel aus; in ammoniakalischer, ammoniumchloridhaltiger Lösung ist jedoch eine Trennung möglich. Nur Palladium gibt dieselbe Reaktion wie Nickel.

Neben anderen *Oximen* (Isatin-β-oxim, Dimethylglyoxim, Dioxim der Chromotropsäure) wurden noch *Phenolderivate* (p-Aminophenolchlorhydrat, Pikrinsäure, Phenolphthalein), *Amine* (Helianthin, Dibromanilin-2-benzanthronsulfonat, Carbohydrazimin, Phenylthiosemicarbazid, Acridin, Dipikrylamin und andere kompliziert zusammengesetzte Verbindungen) als Reagenzien auf Nickel nachgeprüft, die zum Teil aber sehr wenig empfindlich sind oder, wie Dipikrylamin, gar nicht reagieren.

Auch aus der Reihe der anorganischen oder gemischt anorganisch-organischen Reagenzien bietet keines besonderes Interesse; genannt werden Natriumnitrit für Nickel in ammoniakalischer Lösung (als $[Ni(NH_3)_6]^{++}$-Ion), Anilinmolybdat, Ammoniummolybdat, Kaliumtetracyanatomercurat, Kaliumtetraselenocyanatomercurat. Die Reaktionen mit letzteren, von J. M. Korenman[4], D. Gramacho[5] und T. A. Thomson[6] genauer untersucht, sind wohl sehr empfindlich, doch geben Kobalt und Kupfer Krystalle, welche mit den durch Nickel erzeugten identisch erscheinen.

Die *gravimetrische Mikrobestimmung von Nickel mit Cyclohexandiondioxim (Nioxim)*, wird nach H. J. Feinstein[7] durch Eisen nicht gestört, wenn man in neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung arbeitet und nicht bei p_H 4—5, wie dies R. C. Voter, C. V. Banks und H. Diehl[8] getan hatten. Die Fällung erfolgt in Gegenwart von Weinsäure, die nicht nur als Puffersubstanz, sondern auch als Komplexbildner für Eisen(III)-Ion dient. Unter den Versuchsbedingungen wirkt Weinsäure-Ion kaum reduzierend auf das dreiwertige Eisen.

Die ungefähr 250 ml betragende, 10—25 mg Nickel und das Eisen nur in dreiwertiger Form enthaltende Lösung wird bei Raumtemperatur mit so viel Weinsäurelösung (250 g Weinsäure und 10 ml Salpetersäure im Liter) versetzt, daß auf 1 g Eisen 20 ml der Lösung kommen, und gegen p_H-Indicatorpapier mit Ammoniak neutralisiert, wobei ein geringer Ammoniaküberschuß nicht schadet. Nach erneutem Abkühlen auf Raumtemperatur setzt man unter dauerndem Rühren für je 10 mg Nickel 8 ml 0,8%ige wäßrige Nioximlösung zu, läßt unter öfterem Umrühren 40 min bei 60° stehen, filtriert durch ein Papierfilter und wäscht mit heißem Wasser aus. Das Filter wird samt dem Niederschlag im Fällungsgefäß mit 10 ml konzentrierter Schwefelsäure und der erforderlichen Menge Salpetersäure zersetzt, die Lösung verdünnt, erhitzt, filtriert und das Filter mit heißem Wasser ausgewaschen. Im

[1] Analytica Chimica Acta **2**, 301 (1948).

[2] Analyst **71**, 554 (1946).

[3] Deuxième Rapport de la Commission internationale des réactions et réactifs analytiques nouveaux de l'Union Internationale de Chimie (1945), S. 161.

[4] Betriebslaboratorium (USSR) **7**, 428 (1938).

[5] Rev. bras. quim. **15**, 269 (1943).

[6] Mikrochimica Acta **2**, 280 (1937); vgl. diese Z. **118**, 113 (1939/40).

[7] Analytic. Chemistry **22**, 723 (1950).

[8] Analytic. Chemistry **20**, 458 (1948).

Filtrat wird die Fällung in der angegebenen Weise wiederholt, der Niederschlag auf einem Glas- oder Porzellanfiltertiegel gesammelt, mit heißem Wasser ausgewaschen und bei 110° getrocknet.

Der Mikronachweis von Nickel mit *Cyclohexandiondioxim* ist empfindlicher als der mit Dimethylglyoxim. In Gegenwart von Eisen, das mit etwas fester Citronensäure maskiert wird, sind noch 0,07 μg Ni an der Rotfärbung deutlich zu erkennen. Wenn man größere Mengen an Eisen durch Ammoniakfällung abscheidet, erhält man im ammoniakalischen Filtrat mit Nioxim noch positiven Befund auf Nickel, wo Dimethylglyoxim schon versagt.

Nickelperoxyd bildet mit Dimethylglyoxim, wie M. Hooreman[1] feststellt, je nach den Versuchsbedingungen *zwei verschiedene Verbindungen*, während F. Feigl[2] nur von *einer* Komplexverbindung spricht. Aus colorimetrischen Messungen ergibt sich, daß, wenn das Verhältnis Mole Dimethylglyoxim : g-Atome Ni(IV) kleiner als 2 ist, ein orangeroter Komplex mit 1 Atom Nickel auf 2 Moleküle Dimethylglyoxim entsteht; ist das besagte Verhältnis größer als 4, dann bildet sich eine violettrote Verbindung, die auf 1 Atom Nickel 4 Moleküle Dimethylglyoxim enthält. In den dazwischenliegenden Relationen entstehen Mischungen der beiden Verbindungen. Diese Feststellungen können bei der colorimetrischen Bestimmung von Nickel oder Dimethylglyoxim von Bedeutung sein. A. Eichler.

Zur schnellen Bestimmung von Nickel in Kobaltlegierungen überführen L. Silverman und H. K. Lembersky[3] das Kobalt mit $K_3Fe(CN)_6$ in ammoniakalischer Lösung in die dreiwertige Form, halten anwesendes Eisen mit Citrat in Lösung und fällen Nickel schließlich in acetatgepufferter Lösung mit Dimethylglyoxim, von dem über die zur Nickelfällung notwendige Menge mehr als 2 Mole je g-Atom Co zugegeben werden müssen. 300 mg Cr, 20 mg Nb, 60 mg W oder Mo stören unter den nachstehend angegebenen Arbeitsbedingungen nicht. In Königswasser unlösliche Stoffe (Kieselsäure, Niobcarbid usw.) werden vor der Nickelfällung entfernt.

Man behandelt die Einwaage, die höchstens 50 mg Ni enthalten soll, mit 30 ml Salzsäure, bis sich der größte Teil gelöst hat, fügt dann 10 ml Salpetersäure und 15 ml 70%ige Perchlorsäure zu, verdampft zum Rauchen, kühlt, fügt 100 ml Wasser zu, vertreibt das freie Chlor durch Kochen, gießt die Lösung in ein Gemisch von 100 ml Ammoniumcitratlösung (500 g Citronensäure + 675 ml konzentriertes Ammoniak im Liter) und 60 ml konzentrierte Ammoniaklösung, filtriert, wäscht mit verdünnter Ammoniaklösung, versetzt das Filtrat mit je 6 ml 10%iger $K_3Fe(CN)_6$-Lösung für 0,1 g Co oder Mn, mischt gut durch und fällt nach Zusatz von 100 ml Alkohol mit 100 ml alkalischer Dimethylglyoximlösung. (Zur Herstellung dieser Lösung löst man 10 g Dimethylglyoxim in 100 ml 5%iger wäßriger KOH-Lösung und verdünnt mit Wasser auf 250 ml.) Nach 10 min langem Stehen bringt man die Flüssigkeit unter Anwendung eines p_H-Bestimmungsapparates mit Eisessig auf p_H 8, läßt bei Nickelmengen von 1—4% 1 Std, bei kleineren Mengen 2 Std und bei weniger als 0,5% Ni mindestens 4 Std stehen, stellt dann den p_H-Wert nochmals richtig, filtriert den Niederschlag, der neben dem Nickelkomplex auch überschüssiges Dimethylglyoxim enthält und wäscht mit Wasser von 50° C. Filter samt Niederschlag werden in das Fällungsgefäß zurückgebracht, mit 25 ml konzentrierter Salpetersäure und 10 ml 70%iger Perchlorsäure unter Rühren vorsichtig erwärmt, hierauf bis zum Rauchen der Perchlorsäure erhitzt und schließlich 3—5 min gekocht. Man kühlt, verdünnt mit 100 ml Wasser, vertreibt freies Chlor durch Kochen, filtriert, versetzt das Filtrat mit 10 ml 50%iger Citronensäurelösung,

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 635 (1949).
[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 758 (1924) vgl. diese Z. **66**, 176 (1925).
[3] Analytic. Chemistry **21**, 983 (1949).

neutralisiert mit konzentrierter Ammoniaklösung, fügt 1 ml davon im Überschuß zu und bestimmt endlich das Nickel wie üblich nach dem Dimethylglyoximverfahren (Fällung mit alkoholischer Lösung des Reagenses). A. KURTENACKER.

Über die Eignung von wasserlöslichen Dioximen zur Bestimmung von Nickel und Palladium stellten R. C. VOTER und CH. V. BANKS[1] Untersuchungen an. Darnach ist zur Bestimmung von Nickel besonders 1,2-Cycloheptandiondioxim, für die Bestimmung von Palladium α-Furildioxim geeignet.

Zur Bestimmung von *Nickel* gibt man zu der ungefähr 20 mg Ni enthaltenden Lösung, deren p_H-Wert $\leqq 2{,}7$ sein soll, langsam unter dauerndem Rühren 15 ml gesättigter Lösung von 1,2-Cycloheptandiondioxim[2] je 10 mg Ni plus 5 ml Überschuß hinzu und erwärmt 10 min lang auf 80° C. Nach 30 min Stehen in kaltem Wasser filtriert man den gelben Niederschlag in einen Filtertiegel mittlerer Porenweite, wobei der Tiegel stets mit Flüssigkeit gefüllt sein soll. Nach dem Waschen mit kaltem Wasser trocknet man bei 110—120° C und wägt. Der Umrechnungsfaktor für Ni ist 0,1590. — Anionen (Cl', ClO_4', NO_3', SCN', SO_4'', Acetat, Tartrat, Citrat) und viele Kationen ($Mg^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, V(V), Mo(VI) usw.) sind ohne Einfluß auf die Bestimmung. Al, Fe, Cr, Sb, As, Bi, Ti werden durch Tartrat oder Citrat in Lösung gehalten. Störungen durch Kupfer werden durch Lösen in Überschuß an Ammoniumrhodanid-Lösung beseitigt, $PbCl_2$ wird in Ammoniumacetatlösung gelöst. Kobalt bildet mit dem Reagens einen braun gefärbten löslichen Komplex, in Gegenwart größerer Kobaltmengen ist doppelte Fällung des Nickels notwendig. Bei der *Nickelbestimmung im Stahl* entfernt man zunächst wie üblich die Kieselsäure, versetzt das Filtrat mit Citronensäurelösung, in Anwesenheit von $PbCl_2$ auch mit Ammoniumacetatlösung, in Anwesenheit von Kupfer mit Na_2SO_3-Lösung und nach Herabsetzung der Acidität mit Ammoniak auf p_H 3,5 und Erwärmen auf 50° mit überschüssiger Ammoniumrhodanidlösung. Hierauf erfolgen Fällung und Bestimmung des Nickels wie oben angegeben.

Palladium wird mit α-Furildioxim[3] bei p_H 0,2—6 quantitativ als gelber Niederschlag gefällt und kann in einer einzigen Operation von Platin getrennt werden.

U. FELDMANN.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Eine gasometrische Methode zur Bestimmung von Kreidepräparaten in Mehl nach J. R. FRASER und R. E. WESTON[4] beruht auf dem gleichen Prinzip wie die Verfahren zur Bestimmung der Triebkraft in Backpulver. Die verwendete Apparatur ist aus Abb. 1 ersichtlich. In den 400 ml-Kolben bringt man 20 g Mehl ein, fügt 50 ml gesättigte Salzlösung zu und schüttelt nach Aufsetzen eines Gummistopfens gut durch. Der Gummistopfen wird mit 20 ml Salzlösung nachgespült. Auf den Boden des Kolbens wird vorsichtig ein mit 20 ml Salzsäure (1 + 1) beschicktes Gefäß gestellt und dann der Kolben durch den Schliffstopfen mit der Bürette verbunden. Nach einigen Minuten Warten wird durch Öffnen des Hahnes Gleichgewicht mit dem Luftdruck der Umgebung hergestellt, was bei gleich hohem Niveau in beiden Schenkeln der Fall ist. Nun wird der Kolben mit einer Schüttelvorrichtung in

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1320 (1949).

[2] Darstellung vgl. R. W. VAN DER HAAR, R. C. VOTER und CH. V. BANKS, J. organ. Chem. **14**, 836 (1949).

[3] Darstellung vgl. REED, BANKS und DIEHL, J. organ. Chem. **12**, 792 (1947).

[4] Analyst **75**, 402 (1950).

Bewegung gesetzt. Die entstehende Kohlensäure verdrängt die Salzlösung. Um Überdruck zu vermeiden, muß durch Betätigen des Hahnes dafür gesorgt werden, daß die beiden Schenkel immer gleiches Niveau zeigen. Zur schnellen und vollständigen Gasentwicklung ist rasches Schütteln notwendig. Nach 20 min ist die Gasentwicklung abgeschlossen. Das gebildete Volumen wird bei gleicher Niveauhöhe in beiden Schenkeln abgelesen. Nach Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdruckes, der Temperatur und des Barometerstandes ist das Gasvolumen direkt proportional der zugesetzten Menge an $CaCO_3$. L. Acker.

Abb. 1. Apparat zur CO_2-Bestimmung nach Fraser und Weston.

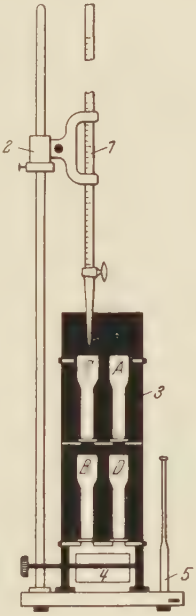

Abb. 2. Kompensationscolorimeter.

Für die Bestimmung von Kupfer, Eisen und Mangan in Butter geben P. C. den Herder uns B. M. Krol[1] folgende Vorschriften:

Kupfer: 25 g der gut homogenisierten Probe werden in einem Zentrifugenglas bei 60° im Wasserbad geschmolzen und anschließend noch warm bei 1000 bis 1200 U/min 15 min zentrifugiert. Das Butterfett wird dekantiert und der noch verbleibende Rest mit Äther entfernt. Zu dem Serum fügt man 4 ml Salzsäure (D = 1,15) und 10 ml 96%igen Äthylalkohol. Nach Vermischen wird in einem Wasserbad bei 75—80° 20—25 min lang erhitzt. Nach Überführen in einen 25 ml-Meßkolben und Auffüllen wird durch ein metallfreies Filter filtriert. 20 ml des Filtrats werden in einem andern 25 ml-Meßkolben mit 25%igem Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt, worauf man wieder mit Alkohol auffüllt. Davon pipettiert man je 10 ml in die Küvetten A und B des Kompensationscolorimeters (s. Abb. 2), in die beiden andern Küvetten gibt man je 10 ml einer Blindlösung (130 ml Salzsäure [D = 1,15], 130 ml dest. Wasser, 120 ml 25%iges Ammoniak, aufgefüllt zu 1000 ml mit Alkohol). Dann pipettiert man 2 ml einer Natrium-

[1] Nederl. Melk en Zuiveltijdschr. **4**, 42 (1950).

diäthyldithiocarbamatlösung (0,050 g Natriumdiäthyldithiocarbamat + 10 ml dest. Wasser, mit Äthylalkohol auf 50 ml ergänzt) in jede der Küvetten A und C und 2 ml der Blindlösung in B und D. Aus der Mikrobürette läßt man eine Cu-Standardlösung (0,0393 mg $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ + 10 ml konz. H_2SO_4 in 1000 ml) bis zur Farbgleichheit zur Küvette C laufen, wobei man mit dem Glasstab umrührt. 1 ml dieser Lösung entspricht 10 μg Cu in 8 g Butter.

Eisen: Die Probe wird zuerst wie oben behandelt. Jedoch werden 10 ml des sauren Filtrats aus dem ersten Meßkolben in die Küvetten A und B gegeben, während C und D wieder eine Blindlösung (50 ml 30%ige Salzsäure, 38 ml dest. Wasser, 10 ml alkoholische 0,15%ige Wasserstoffperoxydlösung, aufgefüllt mit Alkohol zu 250 ml) erhalten. Dann gibt man 2 ml einer alkoholischen Ammoniumrhodanidlösung (16 g Ammoniumrhodanid, 30 ml dest. Wasser, 30 ml Äthylalkohol) in die Küvetten A und C, darauf 2 ml der Blindlösung in B und D. Aus der Mikrobürette läßt man bis zur Farbgleichheit eine Eisen-Standardlösung zulaufen (5 ml aus einer Lösung von 7,023 g Eisenammoniumsulfat — 5 ml konz. Schwefelsäure in 1000 ml, dazu 10 ml Salzsäure [D = 1,15], 1 Tropfen 30%iges Wasserstoffperoxyd und mit dest. Wasser zu 100 ml aufgefüllt). 0,01 ml der Lösung entspricht 0,5 μg Fe in 10 g Butter.

Mangan: Das durch Befreien von Butterfett erhaltene Serum wird quantitativ in einen Platintiegel gespült, nach Zugabe von 50 mg Na_2SO_4 bei 110° getrocknet und dann bei niedriger Temperatur verkohlt. Das verkohlte Material wird mit konz. H_2SO_4 befeuchtet und der Überschuß an Säure bei 500° abgeraucht. Die weiße Asche wird mit 3 ml 5%iger Salpetersäure in ein Reagensglas gespült. Nach Zugabe von 50 mg KJO_4 erhitzt man 25 min in einem siedenden Wasserbad und bestimmt anschließend die Konzentration der gebildeten $KMnO_4$-Lösung durch Vergleich mit geeigneten Standardlösungen. L. Acker.

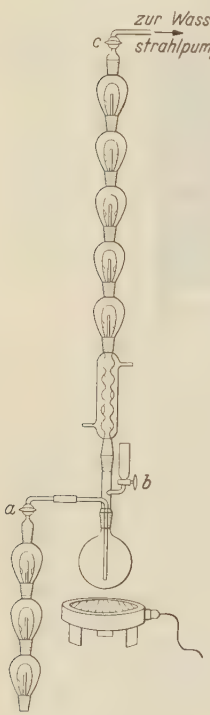

Abb. 1.
Apparatur zur Bestimmung von Uronsäuren nach Letzig.

Für die Uronsäurebestimmung hat E. Letzig[1] eine Apparatur entwickelt, die sich durch leichte Handhabbarkeit und geringen Platzbedarf auszeichnet. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, sind die Absorptionsgefäße, die diejenigen der Kohlensäurebestimmungsapparatur nach A. Hanak[2] zum Vorbild haben, durch Schliffverbindungen senkrecht übereinander angeordnet. Der zwischen der äußeren und der inneren Birne liegende Raum ist mit Glasperlen bis zur Hälfte angefüllt. Die 3 ersten Birnen, die dem Reaktionskolben vorgeschaltet sind, enthalten 50%ige Kalilauge und dienen zur Absorption der Kohlensäure der durchzuleitenden Luft. Die auf den Kühler folgende Birne ist zur Absorption von Salzsäureresten und Furfurol mit Wasser gefüllt. Die nächsten 4 Birnen bleiben während des Luftdurchleitens (zur Entfernung der Kohlensäure aus der Apparatur) leer und werden erst danach nach raschem Abheben mit 0,1 n Barytlauge gefüllt, wobei 50 ml auf die Gefäße verteilt werden.

[1] Z. Lebensmittelunters. **91**, 325 (1950).
[2] Chemiker-Ztg **56**, 672 (1932); vgl. diese Z. **95**, 420 (1933).

2—4 g der zu untersuchenden Substanz werden bereits vor dem Luftdurchleiten in die App. eingebracht. Wasserhaltige Substanzen sind zweckmäßig zu trocknen, damit die Konzentration der zugefügten Salzsäure nicht wesentlich geändert wird. Der Kochkolben (250 ml) wird nach Zugabe von 100 ml 12%iger Salzsäure 4 Std erhitzt. Die absorbierten Kohlensäuremengen werden durch Titration der Inhalte der Birnen mit 0,1 n Salzsäure gegen Phenolphthalein ermittelt. Dieser Verbrauch an Salzsäure wird vom Ergebnis des Blindversuchs abgezogen, bei dem ohne Substanz ebenfalls 4 Std gekocht worden war. 1 ml Säure entspricht 2,2 mg CO_2.

Verf. lehnt die Verwendung höher konzentrierter (z. B. 19%iger) Säure ab, da damit bereits aus Zuckerarten nennenswerte Mengen an CO_2 abgespalten werden, wodurch Uronsäure vorgetäuscht wird. Aber auch schon die 12%ige Salzsäure läßt aus Kohlenhydraten etwas CO_2 entstehen, so daß in kohlenhydratreichem Material mit zu hohen Uronsäurewerten gerechnet werden muß. Nach den Untersuchungen des Verf., die den Störungsmöglichkeiten anderer Inhaltsbestandteile der Lebensmittel galten, verhält sich Ascorbinsäure genau wie eine Uronsäure.

L. Acker.

Eine schnelle Extraktionsmethode zur Zuckerbestimmung in Futterpflanzen haben J. W. Thomas, C. G. Melin und L. A. Moore[1] ausgearbeitet. Die bisher gebräuchliche Konventionsmethode der Extraktion im Soxhlet-Apparat ist umständlich und zeitraubend. Nach dem neuen Verfahren werden trockene oder feinst zerkleinerte grüne Futterpflanzen für die Zuckerbestimmung im „Waring Blendor" mit 75%igem Äthylalkohol 5—7 min lang extrahiert. Zur gleichzeitigen Bestimmung von Zucker und Carotin wird das feinst zerkleinerte grüne Material 5—7 min lang im „Waring Blendor" mit absolutem Alkohol und Skellysolve B extrahiert (Schaummischung); nach Filtration werden im Scheidetrichter auf Zusatz von Kochsalzlösung und Skellysolve F die Schichten getrennt und zur Bestimmung von Zucker und Carotin verwendet. Die Klärung der Auszüge mit neutralem Bleiacetat kann ohne nennenswerte Beeinflussung der Werte für reduzierende Stoffe unterbleiben. Vergleichsbestimmungen ergaben Übereinstimmung mit den Werten nach der Konventionsmethode bei Verkürzung der Untersuchungsdauer auf die Hälfte der bisher erforderlichen Zeit. A. Grohmann.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Wasseruntersuchung. *Die Bestimmung von Nitrat in natürlichen Wässern* mit Hilfe von Phenol-disulfonsäure liefert, wie von M. J. Taras[2] nachgewiesen wird, zu geringe Werte, wenn Chloride vorhanden sind und die ursprüngliche Alkalität des Wassers durch Neutralisation beseitigt wird. Mit der vorgeschlagenen abgeänderten Arbeitsweise läßt sich eine Genauigkeit von 0,01 Millionstel erreichen. Nitrit stört nur in Mengen von 1,0 und mehr Teilen je Million.

Entsprechend dem festgestellten Chloridgehalt behandelt man 100 ml des Musters mit eingestellter Silbersulfatlösung und trennt den koagulierten Niederschlag durch Filtration oder Zentrifugieren ab. Die klare Restprobe wird auf heißem Wasserbad zur Trockene verdampft und dann mit 2 ml Reagens (25 g Phenol werden mit 150 ml konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit 75 ml 15%iger rauchender Schwefelsäure versetzt und 2 Std auf dem Wasserbad erhitzt) gut

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1363 (1949).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 1020 (1950).

verrieben, allenfalls unter Erwärmen, bis alles gelöst ist. Man verdünnt mit 20 ml Wasser und entwickelt mit 6 –7 ml konz. Ammoniak zur höchsten Farbstärke. Nach Abfiltrieren von ausgefallenen Flocken füllt man auf 100 ml auf und mißt im Spektrophotometer bei 410 mμ oder mit Blaufilter bei 400–425 mμ. Man vergleicht gegen Standard-Nitratlösungen, die mit möglichst gleichen Mengenverhältnissen angesetzt sind. H. Zellner.

Die colorimetrische Bestimmung von Phosphat-Ion in Wasser nach der Molybdänblaumethode wird durch Nitrit gestört. Die Störung kann nach A. E. Greenberg, L. W. Weinberger und Cl. N. Sawyer[1] durch Amidosulfonsäure ($NH_2 \cdot SO_3H$) verhindert werden. Man versetzt 1 l des kalten Schwefelsäure-Molybdänsäurereagenses mit einer Lösung von 10 g Amidosulfonsäure in möglichst wenig Wasser. Das Reagens ist wenigstens 35 Tage haltbar. Natriumazid ist wegen der Entwicklung von Stickstoffwasserstoffsäure nicht zur Herstellung des Reagenses geeignet. Die photometrische Messung des Molybdänblaus erfolgt bei 690 mμ. A. Eichler.

Bei der photometrischen Bestimmung von anorganischem Phosphor und Gesamtphosphor im *Meerwasser* nach dem Molybdänblauverfahren von Denigès ergeben sich mitunter hohe Blindwerte (die 1—2 mg/m³ Phosphor und mehr entsprechen), wenn die zur Reduktion verwendete Zinn(II)-chloridlösung alt ist und kolloide Zinn(IV)-säure enthält. Die $SnCl_2$-Lösung erscheint dann gelblich, in extremen Fällen ist sie trüb. Der Fehler kann nach F. A. J. Armstrong[2] durch Zugabe von 5% Salzsäure zum Reagens vermieden werden. In der stark sauren Lösung unterbleibt die Hydrolyse des Zinn(IV)-salzes, die Blindwerte fallen niedrig aus und sind unabhängig von der Zinn(IV)-Konzentration. H. Zellner.

Über die Bestimmung des Chlor-Iongehaltes von Wasser nach der Quecksilber(II)-nitrat-Diphenylcarbazonmethode von J. V. Dubský und J. Trtílek[3] stellte F. E. Clarke[4] Untersuchungen an. Der blauviolette Quecksilber(II)-diphenylcarbazonkomplex hat ein einziges Absorptionsmaximum bei 520 mμ. Die Farbe ist 30 min beständig. Die violette Verbindung bildet sich erst bei Zugabe eines Überschusses an Quecksilber(II)-nitrat zur Chloridlösung. Bei gleicher Gesamtmenge an Quecksilber(II)-salz wird die Farbe um so schwächer sein, je mehr Chlor-Ion vorhanden ist. Darauf kann ein *colorimetrisches* Verfahren zur Chlorbestimmung in *klaren* Wässern begründet werden, die keine Schwermetalle enthalten. Die *maßanalytische* Methode von Dubský und Trtílek leidet daran, daß die Endreaktion „kriechend" eintritt und die Genauigkeit der Resultate vom p_H-Wert und der Konzentration an Diphenylcarbazon abhängig ist. Die Übelstände werden vermieden, wenn man nach Clarke einen geeigneten Kontrastfarbstoff zusetzt. Als solcher bewährte sich Bromphenolblau. Arbeitet man im Umschlagsgebiet des Farbstoffes (p_H 3,0—3,5), so kann die Indicatorkonzentration in weiten Grenzen geändert werden, ohne die Resultate zu beeinflussen. Der Endpunkt der Titration ist auf 0,1 ml 0,025 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung reproduzierbar. Bei der maßanalytischen Form stören CrO_4'' und Fe''' (in Konzentrationen $>$ 1 mg%), Cu'' ($>$ 5 mg%), Zn'', Pb'', Fe'', Ni'' + Co''', Cr''', ($>$ 10 mg%). In Abwesenheit dieser Ionen besitzt das colorimetrische Verfahren eine Genauigkeit von $\pm$ 0,05 mg%, das maßanalytische dieselbe Genauigkeit bei Cl'-Konzentrationen bis 20 mg%.

Colorimetrische Methode: Je 50 ml von 4 KCl-Vergleichslösungen, die 0,2—0,4—0,6—0,8 mg% Cl enthalten, und 50 ml des zu prüfenden Wassers werden mit

[1] Analytic. Chemistry **22**, 499 (1950).

[2] J. Mar. biol. Assoc. U. Kingd. **28**, 701 (1949).

[3] Dubský, J. V., u. J. Trtílek: Mikrochemie **12**, 315 (1933); **15**, 302 (1934); vgl. diese Z. **96**, 358 (1934).

[4] Analytic. Chemistry **22**, 553 (1950).

5 Tropfen des Diphenylcarbazon-Indicators und tropfenweise mit 0,025 n NaOH-Lösung versetzt, bis die Indicatorfarbe nach Orange umschlägt. Dann bzw. bei alkalischem Wasser sofort — säuert man tropfenweise mit 0,05 n Salpetersäure bis zur Gelbfärbung der Lösung an und gibt noch 1 ml Säure hinzu. Schließlich vermischt man jede Lösung mit 1 ml 0,0141 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung (die 1 mg% Cl' entspricht). Sollte die blauviolette Farbe des Quecksilber-Diphenylcarbazon-Komplexes ausbleiben, fährt man mit dem Zusatz von $Hg(NO_3)_2$-Lösung in 0,5 ml-Portionen fort, bis die Farbe bestehen bleibt. Die Färbung der Wasserprobe wird mit den Vergleichslösungen in 5 ml Nessler-Röhren unter Verwendung eines Schiebekomparators verglichen. Wenn der Cl'-Gehalt des Wassers 3 mg% übersteigt, verdünnt man die Probe entsprechend. — *Maßanalytische Methode*: 100 ml des zu prüfenden Wassers — bei einer Cl'-Konzentration > 20 mg verdünnt man ein kleineres Volumen auf 100 ml — werden mit 5 Tropfen Diphenylcarbazon-Bromphenolblau-Indicator (0,5 g Diphenylcarbazon + 0,05 g Bromphenolblau in 100 ml Äthanol) vermischt. Entsteht eine Blauviolett- oder Rotfärbung, säuert man tropfenweise mit 0,05 n HNO_3 an, bis Farbumschlag nach gelb erfolgt, und gibt noch 1 ml Säure hinzu. Tritt sofort Gelb- oder Orangefärbung ein, versetzt man erst tropfenweise mit 0,025 n NaOH-Lösung und säuert dann, wie oben, an. Die gelbe Lösung titriert man tropfenweise mit 0,025 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung bis zum Farbumschlag nach blauviolett. Hat man ständig Lösungen mit einem Cl-Gehalt über 100 mg% zu titrieren, ist die Konzentration der Maßlösung zweckmäßig zu erhöhen. — Sämtliche Lösungen sind mit analytisch reinem Wasser herzustellen.

H. Mesech.

Zur colorimetrisch-spektrophotometrischen Bestimmung kleiner Mengen von Bor in Wasser, pflanzlichem Material, Bodenextrakten usw. benutzen J. T. Hatcher und L. V. Wilcox[1] die Farbänderung von hellrot nach bläulichrot oder blau, welche bei Zusatz von Borsäure zu einer Lösung von Carmin in konzentrierter Schwefelsäure eintritt. Die Reaktion wurde bereits von F. P. Zorkin[2] zum qualitativen Nachweis der Borsäure verwendet. Das Beersche Gesetz ist im Bereich von 0—20 μg Bor gültig. Nitrate und Nitrite müssen vor der Borbestimmung beseitigt werden. Germanium, Molybdän, Cer, Ammonium, Silicate, Phosphate, Fluoride sowie die Chloride von Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium stören nicht. Die Extinktionsmessung erfolgt bei 585 mμ. Die Färbung ist nach 45 min konstant und bis 4 Std beständig.

Zur *Aufstellung der Eichkurve* stellt man sich aus einer Stammlösung mit 0,5716 g l Borsäure entsprechend 0,1 g l Bor Standardlösungen mit 0—10 Teilen Million Bor her, pipettiert je 2 ml davon in einen Erlenmeyer-Kolben aus borfreiem Glas (es dürfen nur Geräte aus borfreiem Glas, Quarz usw. verwendet werden), setzt 2 Tropfen konzentrierte Salzsäure und 10 ml konzentrierte Schwefelsäure zu, mischt und kühlt ab. Dann versetzt man mit 10 ml 0,05%iger Lösung von Carminrot[3] in konzentrierter Schwefelsäure (D 1,84), mischt, läßt 45 min stehen und mißt dann die Extinktion bei 585 mμ. Als Bezugsflüssigkeit dienten 2 ml Wasser, die dem gleichen Vorbereitungsprozeß unterworfen wurden.

In der gleichen Weise verfährt man zur Bestimmung des *Borsäuregehaltes von Wasser usw.* Fällt die Konzentration außerhalb des Durchlässigkeitsbereiches von 20—95%, so muß man entsprechend verdünnen oder nach folgendem Verfahren eine höhere Konzentration herstellen. Eine entsprechende Menge wird mit

[1] Analytic. Chemistry **22**, 567 (1950).

[2] J. angew. Chem. (USSR) **9**, 1505 (1936).

[3] Z. B. Carminrot Ia von der Fa. Dr. G. Grübler & Co., Leipzig, oder Carmine Nr. 40. N. F.

Natronlauge schwach alkalisch gemacht, die Lösung zur Trockne verdampft, abgekühlt, der Rückstand mit 5 ml verdünnter Salzsäure versetzt und zerrieben. Man zentrifugiert mit 2000 U/min und behandelt 2 ml der überstehenden klaren Lösung wie angegeben.

Zur *Borbestimmung in pflanzlichem Material* mischt man die zerkleinerte und bei 70° getrocknete Probe mit je 0,1 g Calciumoxyd pro Gramm Probe und verascht im Muffelofen bei 500—550°. Nach dem Erkalten befeuchtet man mit Wasser und setzt bei bedeckter Schale für je 5 g Probe 15 ml 6 n Salzsäure zu. Die saure Lösung wird auf dem Dampfbad 30 min erwärmt, filtriert und der Rückstand mit dest. Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird auf ein geeignetes Volumen aufgefüllt und 2 ml davon werden wie angegeben weiterbehandelt.

Über die zur *photometrischen Bestimmung* von *Kieselsäure, Phosphor* und *Stickstoff* in ihren verschiedenen Bindungsarten *im Meerwasser* angewandten Methoden berichtet W. Nümann[1] sehr ausführlich. Der Autor stützt sich bei seinen Untersuchungen auf bekannte Verfahren[2], welche teilweise in geeigneter Form modifiziert wurden. Wegen der Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen. A. Eichler.

Phosphor in Phosphorkupfer. *Die colorimetrische Bestimmung* läßt sich nach G. Norwitz und I. Norwitz[3] vorteilhaft mit der Molybdänblaureaktion durchführen. Man löst 0,5 g Einwaage mit 20 ml Salpetersäure (1 : 1) im 250 ml-Becherglas auf dem Dampfbad, fügt zur Lösung 10 ml 70%ige Perchlorsäure zu, erhitzt mehrere Minuten zum Rauchen und vertreibt dadurch die Salpetersäure. Nach dem Kühlen füllt man die Lösung im Meßkolben auf 250 ml auf. Davon verdünnt man 15 ml neuerdings auf 250 ml, pipettiert 15 ml in einen 250 ml-Erlenmeyer, setzt 3 ml 70%ige Perchlorsäure und 15 ml 10%ige Natriumsulfitlösung zu. Man erhitzt und hält 20—30 sec im Sieden. Dann nimmt man von der Heizplatte weg und versetzt mit 50 ml Molybdat-Hydrazinreagens[4]. Auf dem Dampfbad erhitzt man 20 min, kühlt schnell, verdünnt auf 100 ml und mißt bei 690 mμ im photoelektrischen Colorimeter. Man vergleicht mit Eichkurven aus Standardphosphatlösungen. H. Zellner.

Ju. I. Usatenko und O. V. Dacenko[5] *bestimmen Phosphor in Phosphorkupfer und Ferrophosphor unter Anwendung eines Kationenaustauschers auf acidimetrischem Wege.* Die Methode gestattet die Bestimmung von Phosphor in Kupfer in 30 min und in Ferrophosphor in 60 min. Man löst 0,1 g fein zerkleinerte Substanz im 100 ml-Becherglas in 3 ml Salpetersäure (1,40) und 1 ml Salzsäure (1,19), dampft ein, glüht den Rückstand einige Minuten, löst in 5 ml Salpetersäure (1 : 1), verdünnt auf 100 ml und filtriert durch eine Wofatit R-Säule mit einer Geschwindigkeit von 10 ml/min. Das Filter wird 3—4mal mit geringen Mengen kaltem Wasser gewaschen. Das nicht mehr als 100 ml betragende Filtrat wird mit 2 n Lauge gegen Phenolphthalein als Indicator neutralisiert. Danach setzt man tropfenweise ~ 0,1 n Salzsäure bis zur Entfärbung zu und titriert die Lösung in Gegenwart von Methylorange mit 0,1 n Salzsäure bis zur Rosafärbung. Der Phosphorgehalt wird aus der verbrauchten Salzsäuremenge unter Berücksichtigung des Säureverbrauchs beim Blindversuch errechnet.

Die Regenerierung des Wofatitfilters erfolgt durch Auswaschen mit 100 ml Salzsäure (1 : 4) und Wasser. Von schwerlöslichem Ferrophosphor werden 0,1 g Substanz

[1] Dtsch. hydrograph. Z. **2**, 137 (1949).
[2] 30 Literaturstellen sind zitiert.
[3] Metallurgia, Manchr. **42**, 219 (1950).
[4] Vgl. diese Z. **129**, 437 (1949).
[5] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 145 (1949) [Russisch].

in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben in 25 ml konzentrierter Salpetersäure und 10 ml konzentrierter Salzsäure durch Erwärmen gelöst. Die Lösung wird eingedampft, der Rückstand einige Minuten geglüht, in 2 ml Salzsäure (1,19) gelöst, auf 100 ml verdünnt und durch ein Wofatitfilter geleitet. Die Methode liefert gut übereinstimmende Ergebnisse. A. Trofimow.

Die Schnellbestimmung von Wismut in Bi-Sn- und Bi-Sn-Cd-Legierungen ist nach C. Goldberg[1] durch direkte elektrolytische Abscheidung aus H_2F_2-haltiger Lösung möglich. Durch Flußsäure wird Zinn komplex in Lösung gehalten. Die Bi-Werte scheinen, gemessen an den Ergebnissen der BiOCl-Methode, mit einem positiven Fehler bis zu 1% behaftet zu sein. Cu, As, Sb werden mit dem Bi zusammen abgeschieden. Dehnt man das Verfahren auf Pb-haltige Legierungen aus, muß Pb vorher entfernt werden.

Man behandelt die bis zu 0,3 g Bi enthaltende Probe mit 8 ml HNO_3 (1 : 1), versetzt mit 5 ml 48%iger Flußsäure und erhitzt bis zur vollständigen Lösung. Dann gibt man 25 ml 50%ige Weinsäurelösung hinzu, verdünnt mit heißem Wasser auf 150 ml und elektrolysiert 20 min unter Rühren bei 90° mit 3 A. Als Kathode dient ein Platindrahtnetz mit Cu-Überzug. Das abgeschiedene Wismut wird, wie üblich, gewaschen und dann bei 110° getrocknet. H. Mesech.

Die Bestimmung von Antimon neben Zinn in Bronze gelingt nach L. Nigaud[2] wie folgt: Man behandelt 2 g der Legierung zwecks Abscheidung der Oxyde von Zinn und Antimon auf die übliche Weise mit Salpetersäure. Den Niederschlag, der auch einen Teil des Eisens eingeschlossen enthält, glüht, wägt, pulverisiert man und schmelzt ihn dann mit 5—6 g Kaliumcarbonat im Nickeltiegel. Die Schmelze wird mit etwa 80 ml warmem Wasser aufgenommen. Man oxydiert mit 1—2 g Natriumperoxyd auf und verjagt den Überschuß an Wasserstoffperoxyd durch 15—20 min langes Sieden. Durch Zusatz von 30 ml konz. Salzsäure macht man stark sauer, läßt abkühlen und teilt die Lösung in 2 gleiche Teile. Dem einen Teil setzt man 10 ml 10%ige Kaliumrhodanidlösung zu und bestimmt das Eisen durch Titration mit Titan(III)-chloridlösung. Im 2. Teil löst man 2 g Kaliumjodid, gibt 5 ml Stärkelösung hinzu und titriert mit Natriumthiosulfatlösung die Summe von Antimon und Eisen. Die austitrierte Lösung besitzt bisweilen einen sehr schwachen gelblichen Ton. Gegen Ende der Titration muß deshalb besonders aufmerksam verfahren werden. Um den Einfluß der Kupferspuren, die vom Zinn eingeschlossen werden, zu berücksichtigen, empfiehlt der Verf., bei Verwendung neuer Reagenssubstanz einen Blindversuch mit einem Zinn-Niederschlag zu machen, der aus reinem Zinn in Gegenwart von reinem Kupfer hergestellt wurde. H. Mesech.

Die Bestimmung von Antimon und Zinn in Kabelmantellegierungen kann nach R. M. Black[3] beschleunigt werden, wenn man zum Auflösen eine Mischung von Wasserstoffperoxyd und Essigsäure verwendet, worauf Antimon mit Kaliumbromat und Zinn nach B. S. Evans[4] mit Jod titriert wird.

Etwa 2,5 g Einwaage werden mit einer Mischung aus 10 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd, 10 ml Wasser und 5 ml Eisessig in 2—15 min zur Lösung gebracht. Antimon bleibt als Suspension ungelöst. Es wird mit 25 ml konz. Salzsäure vollständig gelöst. Zur Antimonbestimmung erwärmt man die gelbe salzsaure Lösung im 500 ml-Erlenmeyer einige Minuten zur Zerstörung von Peroxyd, stellt zur Reduktion mit 25 ml einer 20%igen Sulfitlösung 15 min auf ein Dampf- oder

[1] Metallurgia, Manchr. **42**, 108 (1950).
[2] Chim. anal. **32**, 66 (1950).
[3] Analyst **75**, 166 (1950).
[4] Analyst **56**, 171 (1931) und **57**, 554 (1932); vgl. diese Z. **89**, 296 (1932).

Wasserbad und kocht in weiteren 15 min auf der Heizplatte die letzten Spuren SO_2 weg. Nach Abkühlen titriert man mit 0,1 n Kaliumbromat-Lösung aus Mikrobürette, bis der gegen Ende zugesetzte Indicator Methylrot unter gutem Umschütteln entfärbt ist. Anschließend an die Antimonbestimmung setzt man 25 ml Salzsäure, 1 ml gesättigte Quecksilber(II)-chloridlösung und 2 g Natriumhypophosphit zur Lösung und kocht 15 min. Gesondert kocht man gleichzeitig 250 ml Wasser, die 10 ml 4%iger Kaliumjodidlösung enthalten, luftfrei aus und gießt sie in die Zinnlösung, die man dann zur Kühlung in Wasser stellt und durch Zugabe von kleinen Stückchen Kohlensäureschnee sauerstofffrei hält. Nach Erreichen der Raumtemperatur titriert man mit 0,01 n Jodlösung unter Stärkezusatz.

H. Zellner.

Silicium in Aluminium und seinen Legierungen läßt sich nach R. M. Berthier[1] in allen seinen Formen, d. h. als gebundenes, in fester Lösung oder als freies Element vorliegend, leicht bestimmen, wenn man das Aluminium vor dem Lösen in Salzsäure amalgamiert. Hierbei bleibt das Silicium als solches in kolloidaler Form zurück. — *Ausführung*: Zu 100 ml reinem Quecksilber und 20 ml 15%iger Schwefelsäure gibt man 2 g des zu untersuchenden Aluminiums und schüttelt kräftig. Wenn das Aluminium unter die Quecksilberoberfläche gesunken ist, entfernt man die Schwefelsäure, wäscht mit Wasser nach und setzt 200 ml konzentrierte Salzsäure zu. Der Lösungsprozeß, während dessen man nicht so stark zu kühlen braucht wie bei nicht amalgamiertem Aluminium, dauert etwa 30 min, worauf sich das in der konzentrierten Säure unlösliche Aluminiumchlorid abgeschieden hat. Man bringt es unter Kühlen durch Zugabe von Wasser in Lösung, wobei das Silicium in zunächst kolloidalem Zustand zurückbleibt. Es flockt jedoch bald aus und kann nach Abfiltrieren auf einen Filtertiegel als solches gewogen werden oder man verbrennt zu SiO_2 und wägt dieses. Das letzte Verfahren ist vorzuziehen, da dabei auch etwa vorhandener Kohlenstoff beseitigt wird.

A. Eichler.

Für die Bestimmung kleiner Mengen Eisen und Mangan in Titanmetall verwendet J. A. Corbett[2] ein colorimetrisches Verfahren, das auf der Bestimmung des Eisens als Rhodanid und des Mangans als Permanganat nach Oxydation mit Perjodsäure beruht. Das Verfahren erfordert 1 Std Zeit, die Analysengenauigkeit beträgt für Eisen 2%, für Mangan 1%. Bei richtig gewählter Säurekonzentration wird die Störung der Eisenbestimmung durch die gelbe Titanfarbe vermieden.

Eisenbestimmung. Im 250 ml-Becher werden 0,5 g Titan mit höchstens 10 mg Eisengehalt mit 30 ml 30%iger Schwefelsäure unter Erwärmen behandelt, bis die Reaktion nachläßt. Nach tropfenweisem Zusatz von 10 vol%igem Wasserstoffperoxyd bis zum Erscheinen des rotbraunen Titankomplexes raucht man ab, bis alles Titan farblos gelöst ist (Lösung A); zu langes Abrauchen führt zu unlöslichen Niederschlägen von TiO_2. Man verdünnt auf 60 ml, kocht, überträgt die klare Lösung in einen 100 ml-Meßkolben, füllt zur Marke auf, pipettiert davon 20 ml in einen 100 ml-Meßkolben, gibt 40 ml Wasser, 10 ml 2%ige Ammoniumpersulfatlösung und 100 ml 20%ige Ammoniumrhodanidlösung hinzu, füllt zur Marke auf, mischt und läßt 15 min stehen. Dann mißt man im Elektrophotometer unter Verwendung eines Blaugrünfilters bei 495 mμ. Für 0,25% Fe werden 4 cm-Küvetten, für größere Eisengehalte entsprechend kürzere Küvetten verwendet. Die verwendeten Reagenzien werden im Blindversuch geprüft. Der Eisengehalt wird einer Eichkurve entnommen, die mit Titanlösung unter Zusatz bekannter Eisenmengen aufgestellt wird.

[1] Bull. Soc. chim. France **1950**, 363.

[2] Analyst **75**, 475 (1950).

Manganbestimmung. Zur oben erhaltenen Lösung A, die höchstens 4 mg Mangan enthalten soll, gibt man 20 ml Wasser und 10 ml Salpetersäure (D 1.40), erhitzt zum Kochen und fügt 10 ml Perjodatlösung (5 g Kaliumperjodat werden in 100 ml Salpetersäure [1 : 4] gelöst) hinzu, kocht 5 min lang, kühlt und füllt im 100 ml-Meßkolben zur Marke auf. Man mißt mit Grünfilter bei 520 mμ in Küvetten von 0,5—4 cm Länge (je nach Mangangehalt) gegen Blindlösungen, die man durch Entfärben der Meßlösung durch tropfenweisen Zusatz von 1%iger Natriumnitritlösung erhält. Die Eichkurve wird mit Titanlösungen von bekanntem Mangangehalt aufgestellt. H. Zellner.

Zur Bestimmung von Sauerstoff in Chrommetall kann man nach H. G. Short[1] außer der üblichen Methode der Vakuumschmelze auch das Verfahren von F. Adcock[2] anwenden. Dazu glüht man die Probe im Vakuum bei 800° 2 Std lang und behandelt nach dem Abkühlen mit einer verdünnten Salzsäure, die in 100 Vol. 10 Vol. konz. Säure (1.18) enthält. Der gesamte Sauerstoff bleibt als Chromoxyd ungelöst. Unterläßt man das Ausglühen im Vakuum oder verwendet man konzentriertere Säure, so ergeben sich zu niedrige Werte. H. Zellner.

Zur Bestimmung kleiner Siliciummengen in Elektrolyt-Nickel wurde von G. V. Potter[3] ein spektrophotometrisches Verfahren entwickelt, in welchem das Silicium von den störenden Stoffen mit Perchlorsäure getrennt und schließlich nach dem Molybdänblauverfahren von D. F. Boltz und M. G. Mellon[4] erfaßt wird. Die Methode liefert auf 0,002% genaue Werte. Sie dürfte auch bei anderen Metallen und säurelöslichen Materialien anwendungsfähig sein.

Ausführung: Man löst 1 g Probe in einer Platinschale mit 5 ml konzentrierter Salpetersäure, dampft dann mit 4 ml Perchlorsäure auf ein kleines Volumen ein, kühlt bis zum Beginn der Krystallisation und verdünnt schnell mit Salzsäure (1 : 99) bis auf 25—30 ml. Nach Zusatz von Papierpülpe filtriert man durch ein Papierfilter, das man durch 15—20 min langes Tränken mit Flußsäure (1 : 1) und folgendes gründliches Auswaschen kieselsäurefrei gemacht hat, und wäscht einmal mit Salzsäure (1 : 99) nach. Filter und ungelöstes Silicium werden in der bedeckten Platinschale mit 5 ml konzentrierter Salpetersäure und 3 ml Perchlorsäure in der Wärme oxydiert. Man bringt zur Trockene, glüht, schmelzt den Rückstand mit 2 g wasserfreiem Natriumbicarbonat, stellt die Lösung der Schmelze mit 6 n Schwefelsäure bzw. siliciumfreiem Ammoniumhydroxyd auf p_H 4,5—5 ein, erhitzt zum Vertreiben von CO_2 und verdünnt nach dem Abkühlen auf 100 ml. Gebildete Nickeloxyde läßt man sich absetzen und filtriert durch Si-freies Filterpapier. Zum Vergleich dient eine Eichlösung aus Metasilicat, die 0,01 mg Si je ml enthält und mit 6 n Schwefelsäure auf ein p_H von etwa 6,0 angesäuert ist. Von beiden Lösungen, Muster und Standard, nimmt man entsprechende Anteile, verdünnt im 100 ml-(Borosilicat)-Meßkolben auf etwa 95 ml und gibt 1 ml Molybdatlösung (18,8 g Ammoniummolybdat werden in Wasser und 23 ml konzentrierter Schwefelsäure gelöst und auf 250 ml gebracht) zu. Nach 5 min vermischt man mit 4 ml 10%iger Weinsäurelösung, setzt 1 ml Reduktions-Reagens (siehe unten) zu und verdünnt zur Marke. Nach 20 min mißt man die Durchlässigkeit im Spektrophotometer bei 820 mμ gegen Blindmuster. Die Farbe ist mindestens 12 Std beständig. Um Verunreinigung mit Si oder Angriff durch Flußsäure auszuschließen, werden alle Operationen mit Ausnahme der schließlichen spektrophotometrischen Bestimmung in Gefäßen aus Platin oder in Polyäthylenbechern ausgeführt.

[1] Analyst **75**, 335 (1950).
[2] J. Iron and Steel Inst. **115**, 369 (1927).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 927 (1950).
[4] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **19**, 873 (1947).

Reduktionsreagens: Man löst 2 g wasserfreies Natriumsulfit in 25 ml Wasser und gibt 0,4 g 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure zu; sodann vermischt man mit der Teillösung aus 25 g Natriumbisulfit in 200 ml Wasser und bringt auf 250 ml.

H. Zellner.

Stahl, Eisen. *Zur Kupferbestimmung in Stahl oder Gußeisen* extrahieren R. A. Dunleavy, St. E. Wiberley und J. H. Harley[1] den α-Benzoinoximkomplex des Kupfers mit Chloroform und messen die Farbe der Lösung entweder im Spektralphotometer bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums (440 mμ) oder in einem Filterphotometer bei etwa 430 mμ. Das Verfahren ist rasch und genau. Drei Bestimmungen können in 20 min durchgeführt werden, der mittlere Fehler liegt bei 0,005%Cu. Störend wirken nur Nickel (über 2%) und Kobalt (über 0.25%).

Man behandelt 0,5 g Probe mit 20 ml Salpetersäure (1 : 2), löst etwa ausgefallene manganige Säure in einem Tropfen Perhydrol, verkocht die Stickoxyde, versetzt nach dem Abkühlen mit 25 ml Rochellesalzlösung (300 g in 500 ml Wasser), stellt den p_H-Wert mit 10%iger Natronlauge genau in die Grenzen 11,3—12,3 ein und fügt 2 ml 0,5%iger Lösung von α-Benzoinoxim in 0,25 n Natronlauge zu. Hierauf schüttelt man mit 40 ml Chloroform aus, filtriert die Chloroformlösung durch ein kleines Filter in einen 50 ml-Meßkolben, spült mit 5 ml $CHCl_3$ nach, füllt mit $CHCl_3$ zur Marke auf und mißt die Farbintensität. In Säure ungelöst gebliebener Graphit (Gußeisen) und abgeschiedene Kieselsäure stören nicht.

Zur Bestimmung kleiner Aluminiumgehalte bis herab zu 0,001% Al in hochgereinigtem Eisen verwendet H. G. Short[2] das colorimetrische Verfahren mit Aluminon (Ammoniumaurintricarboxylat). Man arbeitet bei p_H 4,9—5,0, weil in diesem Bereich die Eigenfarbe des Aluminons bedeutend schwächer ist als in stärker saurer Lösung. Die störenden Metalle (Fe, Cu, Ti, V) werden vor der Al-Bestimmung entfernt, Cr, Ni, Mn usw. stören nicht. Das Absorptionsmaximum der Lösung des Al-Farblacks liegt bei 530 mμ.

Man löst 10 g Probe in Salzsäure und etwas Salpetersäure, verdampft zur Trockne, wiederholt das Eindampfen nach Zugabe von 80 ml Salzsäure, nimmt mit 50 ml Salzsäure (1,12) auf und schüttelt das Eisen wie üblich mit Äthyl- oder Isopropyläther aus. Die Ausschüttelung wird mit der auf ein möglichst kleines Volumen gebrachten wäßrigen Schicht wiederholt. Zur wäßrigen Schicht gibt man dann etwas Salpetersäure, verdampft auf ein kleines Volumen, verdünnt auf 50 ml, gibt 3 g NH_4Cl zu, stellt mit Glaselektrode auf p_H 0,3—0,4 ein, fällt mit einer Lösung von 0,1 g Cupferron in etwas Wasser, läßt 5 min stehen, extrahiert 3mal mit $CHCl_3$, vertreibt das Chloroform aus der wäßrigen Schicht durch Erwärmen und füllt auf 50 oder 100 ml auf. Ein passender aliquoter Teil der Lösung wird mit 1 g NH_4Cl, 5 ml 0,2%iger wäßriger Aluminonlösung und 5 ml Ammoniumacetatlösung (115 g Salz in Wasser zu 300 ml gelöst und filtriert) versetzt. Man stellt mit Glaselektrode durch Zugabe von Salzsäure oder Ammoniak auf p_H 4,9—5,0 ein, füllt auf 50 ml auf und mißt nach 15 min mit Filter Ilford Nr. 604 gegen eine Blindlösung, die alle Reagenzien außer Aluminon enthält. Die Eichkurve wird mit Aluminiumlösungen von bekanntem Gehalt unter gleichen Bedingungen gewonnen. Die Resultate sind auf ± 0,0005% Al genau.

Das von St. E. Wiberley und L. G. Bassett[3] angegebene Verfahren der *Aluminiumbestimmung* beruht auf der Extraktion des Aluminiumoxinats mit Chloroform zwischen p_H 4,2 und p_H 9,8 und Messung der gelben Farbe der Lösung bei 390 mμ, bei welcher Wellenlänge die Lösung ein flaches Absorptionsband besitzt.

[1] Analytic. Chemistry **22**, 170 (1950).
[2] Analyst (Lond.) **75**, 420 (1950).
[3] Analytic. Chemistry **21**, 609 (1949).

Die störenden Elemente außer Zr, U, Ti und V werden elektrolytisch an der Quecksilberkathode entfernt. Zr und U kommen im Stahl kaum vor, Ti und V kann man aus schwach saurer Lösung mit Cupferron fällen, der Überschuß des Fällungsmittels wird vor der Aluminiumbestimmung durch Abrauchen mit H_2SO_4 und $HClO_4$ zerstört. Zur Elektrolyse verwenden die Verfasser eine mit Wasserkühlmantel versehene Quecksilberzelle, in welcher man mit 5—8 Amp arbeiten kann, ohne daß die Lösung warm wird. Aus normalsaurer Lösung können 0,5 g Eisen in 1 Std abgeschieden werden.

Arbeitsvorschrift. Man löst 2 g Stahl in einem Gemisch von 10 ml Wasser, 10 ml konzentrierter Salpetersäure und 20 ml 72%iger Perchlorsäure, erhitzt 5 min zum Rauchen, verdünnt auf etwa 150 ml, filtriert in einen 250 ml-Meßkolben, wäscht den Rückstand auf dem Filter mit Wasser und füllt das Filtrat schließlich im Kolben zur Marke auf. Zur Elektrolyse verwendet man je nach dem vermuteten Aluminiumgehalt folgender Mengen Lösung und Säure:

Wahrscheinlicher Al-Gehalt, %:	0,01	0,05	0,25	0,50	1,00
ml Lösung:	50	25	5	3	2
ml 6 n Schwefelsäure:	—	5	10	10	10

Man ergänzt die Flüssigkeit mit Wasser auf 50 ml und elektrolysiert mit 5 Amp. bis zur vollständigen Abscheidung des Eisens (Tüpfelprobe mit o-Phenanthrolin nach Reduktion mit $NH_2OH \cdot HCl$). Die eisenfreie Lösung versetzt man mit 2 ml 2%iger Oxinlösung in n Essigsäure, 2 ml Acetatpuffer (200 g Ammoniumacetat + 70 ml konzentrierte Ammoniaklösung in 1 l), stellt den p_H-Wert der Lösung mit 6 n NH_3-Lösung auf 6,0 ± 1,0 ein, schüttelt 3mal mit je 10—15 ml Chloroform aus, filtriert die $CHCl_3$-Lösung, ergänzt im 50 ml-Meßkolben mit $CHCl_3$ zur Marke und mißt bei 390 mμ. Die Eichkurve wird mit gleichartig behandelten Aluminiumlösungen von bekanntem Gehalt gewonnen. Im Rückstand von der Säurebehandlung des Stahls kann das säureunlösliche Aluminium bestimmt werden, indem man zunächst die Kieselsäure mit Flußsäure entfernt, dann mit $KHSO_4$ schmelzt, die Lösung der Schmelze n schwefelsauer macht, elektrolysiert und wie angegeben weiter behandelt. Zu allen Bestimmungen müssen Blindproben ausgeführt werden.

A. Kurtenacker.

Zur Bestimmung von Zinn in hochlegierten Werkzeugstählen usw. wird vom *Analysis committee* der „*British Standards Institution*“[1] eine Methode angegeben, die sich für die Bestimmung in allen Arten von Stahl eignet. Es werden zwei Arbeitsweisen beschrieben, von denen die eine die unlöslichen Carbide mit unmerklichem Zinngehalt unberücksichtigt läßt, während diese in der zweiten gelöst werden.

1. Verfahren für hochlegierte Stähle einschließlich Schnellarbeitsstähle. 5 g Muster werden in einem 600 ml-Becher mit 60 ml Salzsäure (D 1,16) und 10 ml schwefliger Säure bei höchstens 65° behandelt, bis alles bis auf Rückstände von Carbiden gelöst ist. Nach Zusatz von 100 ml heißem Wasser, 25 ml schwefliger Säure und etwas aschefreier Papierpülpe kocht man 5 min und läßt die Carbide einige Minuten, bei Nb-, W-, Ti-Gehalt 2 Std lang sich absetzen. Die Lösung wird dekantierend durch ein Filter mit dichtem Papierbreibelag abgesaugt, mit heißer Salzsäure (1 : 19), die ein paar Tropfen schwefliger Säure enthält, nachgewaschen. Die Rückstände werden verworfen. Das Filtrat wird mit 5 ml Bromwasser einige Minuten gekocht. Die gekühlte Lösung neutralisiert man sorgfältig mit Ammoniak (1 : 1), bis ein schwacher Niederschlag auftritt, der mit ein paar Tropfen Salzsäure (D 1,16) gelöst und mit 10 ml im Überschuß versetzt wird. Durch die auf 450 ml gebrachte, zum Kochen erhitzte Lösung wird nach Zusatz von 2 ml 1%iger

[1] J. Iron Steel Inst. **165**, 190 (1950). Nahezu das gleiche Verfahren beschreiben B. Bagshawe und E. Dyke, Analyst (Lond.) **74**, 249 (1949).

Ammoniummolybdatlösung (die die vollständige Abscheidung von Zinnsulfid erleichtert) ein kräftiger Strom Schwefelwasserstoff 1 Std lang durchgeleitet. Nach Stehenlassen über Nacht filtriert man über Papierbrei und wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser aus. Papierbrei und Niederschlag werden im ursprünglichen Becherglas mit 25 ml Salpetersäure (D 1,42) und 10 ml Schwefelsäure (D 1,84) bis zum Entweichen von SO_3-Nebeln verdampft; unter öfterem Zusatz von 10 ml Salpetersäure wird die organische Substanz vollkommen zerstört. Die abgerauchte Lösung wird mit 100 ml Wasser und 15 ml Salzsäure D 1,16 ausgezogen und zum Kochen erhitzt. Von wenig ausgefallener Wolframsäure filtriert man über Papierbrei ab, wäscht mit Salzsäure (1 : 19) aus, macht die mit 5 ml 1%iger Eisen(III)-chloridlösung versetzte Lösung im Kochen mit Ammoniak (1 : 1) alkalisch, filtriert und wäscht die Hydroxyde von Eisen und Zinn mit heißem Wasser aus. Der Niederschlag wird auf dem Filter mit 140 ml heißer Salzsäure (1 : 1) gelöst und ein paarmal mit heißer Salzsäure (1 : 19) nachgewaschen. Die Lösung in einem 350 ml-Erlenmeyer versetzt man mit 2 ml 1%iger Antimonchloridlösung, verdünnt auf 200 ml mit Wasser, bringt auf der Heizplatte fast zum Kochen und gibt dann etwa 1 g zinnfreies Aluminium in kleinen Mengen zu, wobei der Kolben mit einem Stopfen verschlossen wird, durch den ein innen dicht unter der Bohrung endigendes Heberrohr nach außen führt. Nach 30 min langem Kochen steckt man das äußere tiefe Ende des Heberrohrs in ein Glas mit 200 ml 10%iger Natriumbicarbonatlösung, die man beim Abkühlen des Kolbens unter Kohlensäureentwicklung zurücksaugen läßt. Die Stannolösung versetzt man mit 10 ml 10%iger Kaliumjodidlösung, 20 ml Stärkelösung und titriert mit 0,01 n Kaliumjodatlösung auf bleibende Blaufärbung.

2. Verfahren für Schnellarbeitsstähle und Ferrowolfram. 5 g Muster werden mit 60 ml Salzsäure (D 1,16) im 600 ml-Becherglas in 20—30 min gelöst und dann zur Bildung von Wolframsäure mit Salpetersäure oxydiert. Man verdünnt mit 75 ml Wasser und setzt zur noch warmen Lösung 100 ml 60%ige Ammoniumcitratlösung und Ammoniak (D 0,880) 10 ml über den Neutralpunkt, um die ganze Wolframsäure in Lösung zu bringen. Dann neutralisiert man mit Schwefelsäure (1 : 4), gibt noch 40 ml im Überschuß hinzu und verdünnt auf 400 ml. In die mit 2 ml einer 1%igen Ammoniummolybdatlösung versetzten, etwa 70° warmen Lösung leitet man Schwefelwasserstoff ein und behandelt im übrigen weiter wie nach dem ersten Verfahren nach der Schwefelwasserstoff-Fällung. H. Zellner.

Eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Vanadin in Stählen mit einem Gehalt von 0,2 bis weniger als 0,01% an diesem Element beschreiben M. D. Cooper und P. K. Winter[1]. Das Verfahren beruht auf Messung der Absorption des Phosphorwolframvanadat-Komplexes. Es erfordert weitgehende Isolierung des Vanadins, die durch Fällung und Elektrolyse erreicht wird.

Die schwefelsaure Lösung des Stahles (man verwendet je nach Vanadingehalt 2,5—10 g Probe und 35—120 ml Schwefelsäure von 10 Vol%) wird zunächst mit überschüssigem Natriumhydrogencarbonat gefällt und der Niederschlag (er enthält Vanadin, Chrom und Zinn quantitativ, die übrigen Begleitmetalle in verschiedenen Anteilen) über einem Whatman-Filter Nr. 41 abfiltriert. Den Niederschlag samt Filter behandelt man mit konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure, um die organische Filtermasse zu zerstören. Dann erhitzt man bis zum Rauchen der Schwefelsäure. Nach Neutralisation der Hälfte der Säure elektrolysiert man mit 5—6 Ampere unter Benutzung einer bewegten Quecksilberkathode, bis die Lösung fast farblos geworden ist. Einen aliquoten Teil des auf 100 ml gebrachten Elektrates raucht man mit Perchlorsäure unter Flußsäurezusatz ab, löst die ausgeschiedenen Salze in Wasser und verfährt zwecks Photometrierung weiter wie bei

[1] Analytic. Chemistry **21**, 605 (1949).

der Eichung mit der Standardlösung. Diese wird aus einer Ammoniumvanadatlösung bereitet. Zunächst vertreibt man das Ammoniak durch Kochen mit Natriumhydroxyd, dann raucht man mit Perchlorsäure ab, verdünnt mit Wasser und bestimmt den Vanadingehalt der Lösung durch potentiometrische Titration mit Eisen(II)-sulfatlösung.

Zur Eichung bringt man aliquote Teile der Standardlösung in je einen 100 ml-Meßkolben aus Pyrexglas, fügt 10 ml Salpetersäure (1 + 1), 7 ml Perchlorsäure (70%ig), 5 ml Phosphorsäure (3 + 2) und genau 5 ml 0,2 m Natriumwolframatlösung zu und verdünnt auf 75 ml. Analog setzt man eine Blindprobe (ohne Vanadin) an. Man erhitzt beide Lösungen zum Sieden und digeriert mindestens 30 min lang auf einer Heizplatte. Man kühlt ab, füllt zur Marke auf und mißt die Durchlässigkeit der gefärbten Lösung gegen die Blindprobe bei einer Wellenlänge von 410 mμ. Man benutzt 1 cm-Küvetten für mehr als 0,252 mg V und 5 cm-Küvetten für kleinere Mengen.

Die Einzelheiten der von den Verfassern gegebenen 4 Arbeitsvorschriften sind in der Originalarbeit nachzulesen. Die Beleganalysen, mit einem Beckman-Spektrophotometer Modell DU ausgeführt, zeigen relative Fehler von 0,034—0,239%.

R. Lang.

Die maßanalytische Bestimmung des Vanadins in Stahl durch Oxydation von V(IV) zu V(V) mit Permanganat oder durch Reduktion von V(V) zu V(IV) mit Eisen(II)-salz hat nach W. B. Shaw[1] den Nachteil, daß das Titrationsende schwer zu erkennen ist. Der Verfasser empfiehlt deshalb die indirekte Titration, nämlich Zusatz eines Eisen(II)-überschusses zur V(V)-Lösung und Rücktitration des Eisen(II)-restes mit Dichromatlösung unter Verwendung von Diphenylaminsulfonat als Indicator. Vanadin wird vor der Titration durch Permanganat in die 5-wertige Stufe übergeführt. Der Permanganat-Überschuß wird mit Nitrit und der Überschuß an Nitrit mit Amidosulfonsäure beseitigt. Das Verfahren gibt sehr genaue Resultate.

Arbeitsvorschrift für wolframfreie Chrom-Vanadinstähle. Man löst 2 g Stahl unter Erwärmen in 75 ml Säuregemisch (200 ml konzentrierte Schwefelsäure + 150 ml sirupöse Phosphorsäure mit Wasser auf 1000 ml verdünnt), oxydiert durch tropfenweisen Zusatz von Salpetersäure zur kochenden Lösung, verdünnt nach dem Abkühlen auf 200—250 ml, setzt tropfenweise 0,5%ige $KMnO_4$-Lösung bis zur bleibenden Violettfärbung zu, läßt etwa 2 min stehen, fügt 20—25 Tropfen 0,5%iger $NaNO_2$-Lösung bis zum Verschwinden der $KMnO_4$-Farbe zu und zerstört den Nitritüberschuß nach 15—20 sec mit 5 ml 10%iger Lösung von Amidosulfonsäure. Hierauf wird unter Zusatz von 0,5—1 ml 0,2%iger Ba-Diphenylaminsulfonatlösung mit einer überschüssigen gemessenen Menge n/25,5 $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$-Lösung versetzt und der Eisen(II)-rest mit n/25,5 $K_2Cr_2O_7$-Lösung zurücktitriert.

Von wolframhaltigem Stahl löst man 1 g in 70 ml 30%iger Schwefelsäure, erhält 15 min im Sieden, fügt 5—6 g Natriumfluorid zu, oxydiert kochend durch Zutropfen von konzentrierter Salpetersäure, verdünnt mit 150 ml Wasser, kühlt und verfährt weiter wie oben.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Niob und Wolfram in Hochtemperaturstählen empfehlen J. Geld und J. Carroll[2] folgendes Verfahren: Man behandelt 2,5 g Probe mit einem Niobgehalt unter 1,5% und einem Wolframgehalt unter 2% (bei höheren Gehalten kleinere Einwaage) mit 50 ml einer Mischung von 1 Teil 38%iger Salzsäure, 1 Teil 70%iger Salpetersäure und 2 Teilen Wasser, fügt dann 35 ml 71%ige Perchlorsäure zu, erhitzt 20—30 min am Rückflußkühler,

[1] Metallurgia, Manchr. **41**, 234 (1950).

[2] Analytic. Chemistry **21**, 1098 (1949).

versetzt nach dem Abkühlen mit 50 ml Wasser und 50 ml gesättigter schwefliger Säure, verdünnt mit Wasser auf 300 ml, kocht 10—15 min, gibt 10 ml Cinchoninlösung (125 g Cinchonin in 200 ml verdünnter Salzsäure) und digeriert 1—2 Std auf dem Dampfbad. Nach 24stündigem Stehen wird filtriert, der Niederschlag mit warmem Cinchoninwasser gewaschen, bei 600° geglüht und zur Verflüchtigung der Kieselsäure fluoriert. Den Rückstand schmelzt man mit 5 g Natriumbisulfat, erhitzt die Schmelze nach dem Abkühlen mit 4 ml konzentrierter Schwefelsäure bis zum Rauchen und gießt in 40 ml 10%ige Weinsäurelösung ein. Nach dem Auflösen und Abkühlen gibt man 6 ml 29%ige Ammoniumhydroxydlösung zu, verdünnt auf 100 ml, kocht 1 min, sättigt mit Schwefelwasserstoff, verdünnt mit 100 ml Wasser, leitet nochmals 5 min lang H_2S ein, läßt auf dem Wasserbad 1 Std absitzen, filtriert und wäscht mit H_2S-gesättigter, 1 : 100 verdünnter Schwefelsäure. Der aus Molybdänsulfid bestehende Niederschlag wird verworfen. Das auf 50 ml eingeengte Filtrat raucht man mit 150 ml konzentrierter Schwefelsäure und 30 ml konzentrierter Salpetersäure bis zum Auftreten von Schwefelsäurenebeln ab, versetzt wieder mit 30 ml Salpetersäure und raucht nochmals ab. Dann fügt man 15 ml 71%iger Perchlorsäure zu, verdampft im bedeckten Becherglas bei mindestens 250° C zu einem Volumen von 125 ml, spült mit 97%iger Schwefelsäure in einen 200 ml-Meßkolben und füllt mit 97%iger Schwefelsäure zur Marke auf. 100 ml dieser Lösung versetzt man mit 0,10 ml Perhydrol, läßt 10 min stehen und mißt die durch Niob bedingte Färbung bei 420 mμ gegen Blindlösung ohne H_2O_2-Zusatz. Der Niobgehalt wird einer Eichkurve entnommen. Als Korrektur für die durch Wolfram und Titan bewirkte Störung werden für je 25 mg W 0,43 g Nb und für je 10 mg Ti 1,38 mg Nb abgezogen. Zur Bestimmung des Titangehaltes verdünnt man 10 ml der Lösung mit Wasser auf 100 ml, gibt 0,5 ml Perhydrol zu und mißt gegen eine Blindprobe bei 420 mμ. In der verdünnten Lösung geben Niob und Wolfram keine Färbung mit Wasserstoffperoxyd.

Zur Bestimmung von Wolfram versetzt man 5 ml Lösung im 100 ml-Meßkolben mit genau 20 ml Schwefelsäure (1 : 3) und genau 10 ml 10%iger $SnCl_2$-Lösung in 38%iger Salzsäure, kocht 1 min im bedeckten Kolben, kühlt auf 13—17° C, versetzt mit genau 10 ml 5%iger KSCN-Lösung und mißt nach 15 min langem Stehen bei 13—17° C unter Verwendung eines 420 mμ-Filters gegen eine Blindprobe. Die Temperatur darf nicht über 20° C steigen. Die Eichkurve wird mit Stählen von genau bekanntem Wolframgehalt aufgestellt.

Zur Chrombestimmung in Roheisen, Gußeisen oder Stahl empfehlen T. S. Harrison und H. Storr[1] eine Modifikation des Verfahrens von M. de Lippa[2], das auf der Oxydation des Chroms mit Bromat beruht. Die Chromatbestimmung erfolgt dann colorimetrisch oder maßanalytisch. Nach den bekanntgegebenen Beleganalysen zeigt das Verfahren sehr gute Übereinstimmung mit anderen Methoden und eignet sich für niedrige und für hohe Chromgehalte (0,4—69% Cr).

Von *graphitischem Eisen* löst man 1 g in 40 ml Spekkersäure[3], fügt etwas Wasser zu, oxydiert durch tropfenweisen Zusatz von konzentrierter Salpetersäure, verkocht die nitrosen Gase, filtriert und wäscht den Rückstand mit heißem Wasser aus. Das einschließlich der Waschwässer 80—90 ml betragende Filtrat versetzt man heiß mit 20 ml 6%iger $KBrO_3$-Lösung, erhält 5 min in schwachem Sieden, fügt 10 ml 20%ige $(NH_4)_2SO_4$-Lösung zu, kocht 10 min, versetzt mit 8 ml 20%iger Salzsäure, kocht weitere 10 min unter Ersatz der verdampfenden Flüssigkeit mit Wasser, kühlt, bringt die Flüssigkeit mit Wasser auf 120 ml und mißt die Lichtabsorption in 2 cm-

[1] Analyst (Lond.) **74**, 502 (1949).
[2] Analyst (Lond.) **71**, 34 (1946).
[3] Vgl. diese Z. **128**, 348 (1948).

oder 4 cm-Küvette mit Violettfilter (Ilford Spectrum Violett-Filter Nr. 601). Die Eichkurve wird gewonnen, indem man 1 g Roheisen mit steigenden Mengen von $K_2Cr_2O_7$-Lösung (1 ml = 0,001 g Cr) versetzt. Zur maßanalytischen Bestimmung fügt man der auf 250 ml verdünnten Chromatlösung einen Überschuß an 0,1 n $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$-Lösung zu und titriert mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung zurück. Für Legierungen mit höherem Chromgehalt kommt nur die maßanalytische Bestimmung in Frage. Man verwendet zweckmäßig Einwaagen von 0,3468 g Ferrochrom oder 0,6936 g nichtrostendem Stahl, erhöht die Mengen $KBrO_3$, Sulfat und Salzsäure sowie die Kochzeiten um 50% und verdünnt vor der Titration auf 400 ml.

Für die Bestimmung von Chrom in Ferrochrom gibt das „Highly Alloyed Steels and Ferro-Alloys Analysis Sub-Committee" der „British Standards Institution"[1] eine ausführliche Arbeitsvorschrift. Das Verfahren ist für Ferrochrome mit hohem und niedrigem C-Gehalt geeignet. Der Siliciumgehalt soll 4% Si nicht übersteigen.

Das zu untersuchende Material ist im Mörser aus gehärtetem Stahl (nicht im Achatmörser) zu zerkleinern, bis es bei hoch C-haltigen Legierungen durch ein 60- oder besser 90 Maschensieb geht. Bei Legierungen mit kleinem C-Gehalt genügt ein 30-Maschensieb. 0,4 g der zerkleinerten Probe werden mit 25 ml Schwefelsäure (1 : 1) im bedeckten 800 ml-Becher 20 min lang vorsichtig so erwärmt, daß die ganze Probe von der Säure bedeckt, keine Teilchen an der Wand des Becherglases hängen bleiben und keine Schwefelsäure verdampft. Nach beendeter Reaktion fügt man 20 ml 1 : 1 verdünnte Phosphorsäure (D 1,75) zu, verdampft bei bedecktem Becher bis zum Rauchen, kühlt, verdünnt mit 40 ml Wasser, erhitzt zum Kochen, fügt 1 ml Salpetersäure (1,42) zu, kocht 2 min, verdünnt mit Wasser auf 400 ml, versetzt mit 1 ml 0,5%iger $KMnO_4$-Lösung, 25 ml 1%iger $AgNO_3$-Lösung, 6 g $(NH_4)_2S_2O_8$ und einigen Siedesteinchen, erhitzt zum Sieden und erhält nach Entwickeln der Permanganatfarbe noch 10 min im Kochen (wenn die violette Farbe nach 5 min nicht erscheint, wird weiteres Persulfat in kleinen Anteilen zugegeben). Dann fügt man 15 ml Salzsäure (1 + 3) zu, kocht 5 min (die MnO_4'-Farbe muß verschwinden, sonst ist weiterer Salzsäurezusatz notwendig), kühlt auf Raumtemperatur, titriert mit etwa 0,2 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung, bis ein Überschuß von wenigstens 5 ml vorhanden ist, fügt 5 Tropfen Indicatorlösung (0,37 g Bariumdiphenylaminsulfonat in 100 ml Wasser) zu und titriert tropfenweise mit 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung bis zur tief violetten Farbe. Der Titer der Eisen(II)-Lösung wird unter den Bedingungen der Chromtitration auf die $K_2Cr_2O_7$-lösung eingestellt. Vorhandenes Vanadin wird bei der Chromtitration mitbestimmt. Will man die Korrektur vermeiden, so kann man mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung (ohne Indicator) statt mit Dichromatlösung zurücktitrieren. Der Permanganatendpunkt ist aber weniger scharf. Das Dichromatverfahren ist bei Gehalten von 60—70% Cr auf ± 0,25% reproduzierbar. A. Kurtenacker.

Zur Bestimmung von Chrom und Vanadium in Stahl nach der Perchlorsäuremethode teilt B.-E. Jaboulay[2] ein Verfahren mit, bei dem die gelegentlich beobachteten Minderbefunde an Chrom vermieden werden. Der Fehler wird auf Verluste durch Verflüchtigung von Chromylchlorid zurückgeführt. Andererseits bildet, wenn wie bei wolframhaltigen Schnelldrehstählen beim Lösen Phosphorsäure mit verwendet wird, das Mangan des Stahls Mangan(III)-phosphat, welches zu hohe Resultate verursacht, falls es vor der Titration nicht reduziert wird.

Arbeitsvorschrift für wolframfreie Stähle: Die zum Lösen verwendete Säure besteht aus einer Mischung von 500 ml Perchlorsäure (D 1,70), 25 ml Salpetersäure (D 1,33) und 475 ml Wasser. Bei Stählen bis 3% Chrom nimmt man 1 g Einwaage und 80 ml Mischsäure, bei 12—14% Chrom 0,5 g Einwaage und 40 ml Säure, bei

[1] J. Iron Steel Inst. **163**, 307 (1949).

[2] Rev. Métall. **46**, 710 (1949).

17—22% 0,35 g Einwaage und 28 ml Säure. Man erhitzt in einem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben bis nahe zum Sieden; wenn hierbei keine Lösung eintritt, fügt man einige Tropfen Salzsäure zu. Etwa ungelöst bleibenden Kohlenstoff oxydiert man nach Möglichkeit schon jetzt durch längeres Kochen. Dann erhitzt man stärker, bis Perchlorsäuredämpfe entweichen, sich anschließend eine Gasentwicklung bemerkbar macht und die Farbe der Lösung sich verändert. Man erhitzt nun etwas schwächer, aber so, daß noch Gasentwicklung stattfindet: nach 3—5 min läßt man etwas erkalten, fügt 200 ml Wasser zu und erhitzt einige Minuten zum Sieden. Nach dem Erkalten gibt man Eisen(II)-sulfatlösung im Überschuß zu und titriert mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung zurück. Bei Gegenwart von Vanadium muß die Permanganatfärbung mindestens 1 min bestehen bleiben. Die erhaltenen Werte sind etwas zu hoch und müssen bei Stählen bis 10% Chrom um 0,03%, bis 13% um 0,02%, bis 18% um 0,01% vermindert werden. Bei hohem Nickelgehalt zieht man außerdem für je 0,1 g Nickel 0,05 ml 0,1 n Permanganatlösung ab. Durch hohen Kobaltgehalt verursachte Rosafärbung der Lösung nach dem Eisensulfatzusatz kompensiert man durch je 2 mg Nickel (als Sulfat) auf 1 mg Kobalt.

Von *wolframhaltigen* Stählen wägt man 0,500 g ein und löst in 40 ml einer Mischung von 500 ml Perchlorsäure (D 1,60), 125 ml Phosphorsäure (D 1,62), 25 ml Salpetersäure (D 1,33) und 350 ml Wasser. Wenn zurückbleibender Kohlenstoff erst beim beginnenden Weggehen von Perchlorsäuredämpfen oxydiert wird, setzt man nochmals 40 ml Wasser zu und erhitzt etwa 1 Std zum Sieden. Nach der Perchlorsäureoxydation läßt man etwas erkalten, fügt 150 ml 0,1 vol%ige Salzsäure zu und erhitzt zum Sieden. Ist die Lösung orangegelb (Chromgehalt etwa 4%, Mangangehalt 0—0,3%), läßt man 3—6 min, ist sie bräunlich orangegelb (Chromgehalt etwa 4%, Mangangehalt 0,4—0,6%), 12 min im Sieden. Darauf wird sofort abgekühlt. Durch diese Behandlung wird sowohl das Mangan(III)-phosphat als auch das durch die Perchlorsäure entstandene Oxydationsmittel reduziert.

Zur *Bestimmung des Vanadiums* wird es in der austitrierten Lösung durch vorsichtigen Zusatz von etwa 0,1 n Eisen(II)-sulfatlösung reduziert, bis ein Tropfen der Lösung mit einem Tropfen 0,1%iger Kaliumeisen(III)-cyanidlösung sofortige Blaufärbung gibt. Die kalte Lösung versetzt man mit 0,5 g in 10 ml Wasser gelöstem Ammoniumpersulfat, mischt, läßt 1 min stehen und titriert mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung.

Kleine Mengen Chrom und Vanadium bis herab zu einigen Mikrogramm lassen sich nach Th. D. Parks und E. J. Agazzi[1] durch amperometrische Titration mit Eisen(II)-sulfat bestimmen. Chrom und Vanadium werden nach Oxydation mit Perchlorsäure und Permanganat zu Chromat- und Vanadat-Ion mit Eisen(II)-sulfat zunächst zusammen titriert[2], das Vanadyl-Ion wird mit Permanganat selektiv wieder zu Vanadat oxydiert und dieses wieder titriert. Die amperometrische Titration wird nach dem von J. M. Kolthoff und D. R. May[3] angegebenen Prinzip ausgeführt. Im speziellen entsprach die verwendete Apparatur der von H. A. Laitinen, W. P. Jennings und Th. D. Parks[4] beschriebenen mit Fisher-*Electropode* (Fisher *Scientific Company, Pittsburgh, Pa*), gesättigter Kalomel-(bezugs-)elektrode, Salzbrücke, rotierender Platinindicatorelektrode und Rührmotor mit konstanter Geschwindigkeit. Die Methode kann mit Vorteil zur Bestimmung der beiden Elemente in *Stahl, Rohöl, Ölrückständen und Asphalt* Verwendung finden.

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1179 (1950).

[2] Vgl. Ducret, L.: Analytica Chimica Acta **1**, 135 (1947).

[3] Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **18**, 208 (1946); vgl. diese Z. **128**, 316 (1948).

[4] Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **18**, 355 (1946); vgl. diese Z. **128**, 318 (1948).

Stahl wird in Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Salpetersäure gelöst und die Lösung bis zum Abrauchen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Von *Petroleumprodukten* werden 60 g verbrannt und der kohlige Rückstand wird verascht. Die Asche wird mit 4 ml konz. Schwefelsäure versetzt und wiederholt mit kleinen Mengen konzentrierter Salpetersäure bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen abgeraucht. Die auf die eine oder andere Art erhaltene Lösung wird im 50 ml-ERLENMEYER-Kolben mit 2—3 ml konz. Schwefelsäure und 3 ml 60 bis 72%iger Perchlorsäure erhitzt, bis dicke Dämpfe entweichen oder die Lösung orangefarben wird. Man kühlt durch wiederholtes kurzes Eintauchen in Eiswasser unter Umschwenken rasch ab, verdünnt sofort mit 10—15 ml Wasser, erhitzt zum Sieden und setzt etwa 0,1 n Kaliumpermanganatlösung zu, bis eine 2 min bleibende Rosafärbung auftritt. Nach Zusatz von 1 Tropfen konz. Salzsäure kocht man 3 min lang und kühlt auf etwa 25° ab. In einem hohen Becherglas verdünnt man je nach der Menge der zu bestimmenden Elemente (auf 40 ml bei 0,1—1,0 mg, auf 30 ml bei weniger als 0,01 mg), setzt die Elektroden ein und bringt das Potential der Platinanode auf + 1,0 V. Die Galvanometerempfindlichkeit wird dann bei 0,1—1,0 mg Metallgehalt auf 0,50 Mikroamp., bei 0,01—0,1 mg auf 0,20 Mikroamp. und bei unter 0,01 mg Gehalt auf 0,02 Mikroamp. pro mm eingestellt. Nach Zusatz von 0,2 ml frisch gegen Kaliumdichromat eingestellter 0,01 n oder 0,001 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung (je nach Menge der zu bestimmenden Metalle) liest man die Galvanometerstellung ab. Die Titration wird fortgesetzt, indem man nach jedem Zusatz von 0,05 ml abliest, bis 4—5 auf einer Geraden liegende Punkte festgelegt sind. Der Schnittpunkt mit der beim Weitertitrieren erhaltenen Linie stellt den Endpunkt der Titration dar. Nach Beendigung der Titration gibt man bei stillstehender Indicatorelektrode tropfenweise 0,1 n Kaliumpermanganatlösung zu, bis eine 2 min lang bleibende Rotfärbung erscheint, die man durch Zusatz von 2 ml 4%iger Natriumazidlösung zum Verschwinden bringt. Ist nach 5 min langem Rühren noch Rotfärbung erkennbar, so gibt man noch 1 ml Natriumazidlösung zu, worauf nach 5 min das Vanadium in der gleichen Weise wie beschrieben titriert wird. Der Chromgehalt ergibt sich aus der Differenz der beiden Titrationen. A. EICHLER.

Für die gleichzeitige spektrophotometrische Bestimmung von Chrom und Mangan in Stahl und in Eisenlegierungen verbesserten J. J. LINGANE und J. W. COLLAT[1] das Verfahren von R. W. SILVERTHORN und J. A. CURTIS[2], das auf der Oxydation der beiden Elemente zu Cr_2O_7''- und MnO_4'-Ion und Messung der Farbe beruht. Zur Oxydation dient nach dem verbesserten Verfahren ein Gemenge von Persulfat und Perjodat, da mit Persulfat allein sehr unbeständige Permanganatfärbungen erzielt werden, Perjodat allein aber Chrom nicht quantitativ oxydiert. Die Messungen der Lichtabsorption werden zweckmäßig für Dichromat bei 440 mμ, für Permanganat bei 545 mμ durchgeführt. Bei 440 mμ ist für jedes anwesende Prozent Eisen am Chromwert eine Korrektur von 0,0005% Cr anzubringen. Bei 545 mμ besitzt Permanganat ein sehr scharf ausgeprägtes Maximum, weshalb man bei einer möglichst schmalen Wellenlängen-Bandbreite messen muß. Die Verfasser arbeiteten mit Bandbreiten von 1 mμ. Unter diesen Bedingungen gilt das BEERsche Gesetz.

Für V, Co, Ni und Fe sind Korrekturen anzubringen, deren Werte in der Originalarbeit für das BECKMAN-Spektrophotometer angegeben sind, die man aber am besten für den verwendeten Apparat selbst bestimmt. Die folgende Arbeitsvorschrift eignet sich für Stähle, Ferro- und Kupfernickel-Legierungen mit Mangangehalten

[1] Analytic. Chemistry **22**, 166 (1950).
[2] Metals and Alloys **15**, 245 (1942).

von 0,1—5% und Chromgehalten zwischen 0,5 und 20 und mehr Prozent. Die Einwaagen und Endvolumina sollen so gewählt werden, daß die optischen Dichten in den Bereich von 0,1 bis etwa 1,5 fallen.

Man erhitzt 1 g Probe mit 30 ml Wasser und 10 ml konzentrierter Schwefelsäure (und 10 ml Phosphorsäure, wenn Wolfram zugegen ist) vorsichtig bis zum Aufhören der Reaktion, fügt 5 ml Salpetersäure (wenn viel kohlige Bestandteile zugegen sind, 10 ml Salpetersäure) zu, verdampft bis zur starken Entwicklung von Schwefelsäurenebeln, verdünnt den Rückstand mit Wasser auf etwa 100 ml, kühlt und füllt im Meßkolben auf 250 ml auf. 25 oder 50 ml der wenn nötig filtrierten Lösung versetzt man mit 5 ml konzentrierter Schwefelsäure, 5 ml 85%iger Phosphorsäure, 1—2 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung, verdünnt auf 80 ml, gibt 5 g $K_2S_2O_8$ zu, bewegt bis zur Auflösung, erhitzt, hält 5—7 min in der Nähe des Siedepunktes, kühlt etwas ab, fügt 0,5 g Kaliumperjodat zu, hält wieder 5 min im Sieden, verdünnt nach dem Abkühlen im 100 ml-Meßkolben zur Marke und mißt in einer 1 cm-Küvette die Extinktionen bei 440 und 545 mμ. Nach den mitgeteilten Beleganalysen gibt das Verfahren sehr befriedigende Resultate. A. Kurtenacker.

Zur Bestimmung von Molybdän in Schnelldrehstählen mit 2—6% Molybdän und bis zu 4% Vanadium reduziert E. Jaboulay[1] das Vanadium mittels Weinsäure zur vierwertigen Stufe und fällt Molybdän aus 1% Essigsäure und 1% Ameisensäure enthaltender Lösung als Bleimolybdat. Das Verfahren lehnt sich an die von Brearley und Ibbotson[2] verbesserte Methode von Chatard an. Wolfram wird zuvor in bekannter Weise aus salzsaurer Lösung durch Oxydation mit Salpetersäure und Eindampfen abgeschieden; die an der Gefäßwand haftenden Reste von Wolframsäure werden mit Ammoniak gelöst und aus der salzsauer gemachten Lösung mit Cinchonin gefällt. Sind diese Restmengen beträchtlich, dann wird aus dem Filtrat der Cinchoninfällung eingeschlossenes Molybdän mit Schwefelwasserstoff gefällt und zu Molybdänsäure verglüht. Der geglühte und gewogene Wolframhauptniederschlag wird auf Molybdän geprüft, indem man ihn mit Kaliumpyrosulfat aufschließt, mit ammoniakhaltigem Wasser in Lösung bringt, die hierbei abgeschiedenen sonstigen Beimengungen abfiltriert, das Filtrat mit Weinsäure versetzt, schwach salzsauer macht und mit Schwefelwasserstoff fällt.

Fällung des Molybdäns: Das salzsaure Filtrat der Wolframhauptfällung wird möglichst weitgehend, aber ohne daß ein bleibender Niederschlag entsteht, mit Natronlauge neutralisiert und in 100 ml kochende 2 n NaOH-Lösung unter dauerndem Rühren in möglichst dünnem Strahl gegossen. In einem 500 ml-Meßkolben füllt man zur Marke auf, mischt und filtriert. 250 ml des Filtrates gibt man in einen 1 l-Erlenmeyer-Kolben und neutralisiert mit Salzsäure, bis ein Tropfen Methylorange eben rot, bzw. bei Gegenwart von viel Vanadium eben orangerot wird. Zur Reduktion des Vanadiums fügt man nun 10 ml 1 : 4 verdünnte Salzsäure und 0,1 g Weinsäure zu und läßt $^1/_2$ Std sieden. Dann gibt man nacheinander 250 ml Wasser, 5 ml Eisessig, 5 ml 96—98%ige Ameisensäure, 10 ml 3,5%ige Bleiacetatlösung und 10 ml Ammoniumacetat-formiatlösung (bestehend aus 543 ml Wasser, 130 ml Eisessig, 25 ml 96—98%iger Ameisensäure, 300 ml Ammoniak 22° Bé) zu und erhitzt $^3/_4$ Std zum Sieden. Das abgeschiedene Bleimolybdat wird abfiltriert und in üblicher Weise zur Wägung gebracht. Dem hieraus sich errechnenden Molybdängehalt ist der aus den Schwefelwasserstoff-Fällungen erhaltene hinzuzuzählen.

[1] Rev. Métall. **47**, 53 (1950).

[2] The analysis of steel-works materials.

Für die colorimetrische Methode der Molybdänbestimmung im Stahl benutzt E. KNUTH-WINTERFELDT[1] die von X. KAPRON und X. HEHMANN[2] angegebene Stabilisierung der rotbraunen Molybdän-Thiocyanatverbindung durch 2-Butoxyäthanol („Butylcellosolve") in der Vereinfachung, daß er die schwefelsaure Lösung des Stabilisators von vornherein mit der Zinn(II)-chloridlösung vereinigt.

Lösungen. a) Man löst 100 g Zinn(II)-chlorid bei höchstens 50° in konzentrierter Salzsäure, kühlt, verdünnt unter Rühren mit Wasser auf 1 l, gibt nach 24 Std 1—2 g granuliertes Zinn zu und bewahrt unter Kohlendioxydatmosphäre auf. b) 800 ml 50%ige Schwefelsäure mischt man mit 600 ml 2-Butoxyäthanol und kühlt ab. c) Man gibt 1400 ml von Lösung b) unter Umrühren zu 800 ml von Lösung a), kühlt ab, fügt 1—2 g granuliertes Zinn hinzu und bewahrt die Lösung unter Kohlendioxydatmosphäre auf. d) Das Reagens für den Blindversuch erhält man durch Zusatz von 100 ml Wasser zu 1100 ml von Lösung c). Zusatz von Zinngranalien. Es ist ebenfalls unter Kohlendioxyd aufzubewahren. e) Zur Herstellung des Reagenses für die eigentliche Bestimmung versetzt man 1100 ml Lösung c) mit 100 ml 4%iger Kaliumthiocyanatlösung. Die Lösung ist, wenn sie wie Lösung e) aufbewahrt wird, etwa 2 Monate haltbar.

Bestimmung in niedrig legierten Stählen und in Kohlenstoffstählen. Man erhitzt die Lösung von 0,5 g Probe in 5 ml 19%iger Salzsäure mit 15 ml 70%iger Perchlorsäure zum Rauchen, kocht 5 min, verdünnt nach dem Abkühlen mit 50 ml Wasser, kocht auf, verdünnt nach neuerlichem Abkühlen im 250 ml-Kolben zur Marke, versetzt 50 ml der filtrierten Lösung mit 50 ml Reagens e) und mißt die Farbe nach 5 min mit Grünfilter gegen Blindlösung. Die Farbe ist länger als 1 Woche haltbar.

In Stählen mit mehr als 0,5% C oder mehr als 0,05% S oxydiert man vor dem $HClO_4$-Zusatz mit Salpetersäure; aus hochchromhaltigen Stählen verflüchtigt man einen möglichst großen Teil des Chroms als CrO_2Cl_2 durch wiederholten Zusatz von Salzsäure zur Perchlorsäurelösung. Wolframstahl (0,5 g) löst man in 20 ml eines Säuregemisches von 1 Vol. 70%iger Perchlorsäure, 2 Vol. 85%iger Phosphorsäure und 3 Vol. Wasser, fügt 10 ml Perchlorsäure zur klaren Lösung und verflüchtigt das Chrom wie angegeben. Man gibt dann 5 ml eines Gemisches von 1 Vol. Perchlorsäure und 1 Vol. konzentrierte Schwefelsäure zu, kühlt, verdünnt mit 50 ml Wasser, kocht 3 min, kühlt, überträgt in einen 250 ml-Kolben und verfährt weiter wie oben.

A. EICHLER.

Für die colorimetrische Bestimmung der Hauptbestandteile von Schnellarbeitsstählen empfiehlt G. J. LENNARD[3] folgende Arbeitsweise, die nach den mitgeteilten Beleganalysen im allgemeinen sehr gut übereinstimmende Resultate liefert. Größere Abweichungen ergaben sich nur bei der Wolframbestimmung (statt 6,74 oder 18,40% wurden 6,40 bzw. 18,80% W gefunden).

Bestimmung von V, Co und Mo. Man löst 0,5 g Probe (bei höheren Gehalten weniger unter Ergänzen mit reinem Eisen auf 0,5 g) in 20 ml SPEKKER-Säure[2], oxydiert mit 0,5 g Natriumnitrat, verdampft bis zum Rauchen, kühlt und verdünnt mit Wasser auf 100 ml. Für die Kobaltbestimmung verfährt man mit einem passenden aliquoten Teil der Lösung nach F. W. HAYWOOD und A. A. R. WOOD[4]. Zur Vanadinbestimmung versetzt man 20 ml der kalten Lösung mit 0,033 n $KMnO_4$-Lösung bis zur bleibenden Violettfärbung, fügt 5 ml 16,5%ige Na_2WO_4-Lösung und 10 ml 15%ige Phosphorsäure zu, verdünnt auf 70—80 ml, erhält 10 min in

[1] Acta chem. scand. (København.) **4**, 963 (1950).
[2] Ind. Eng. Chem. **17**, 573 (1945).
[3] Analyst (Lond.) **74**, 253 (1949).
[4] Vgl. diese Z. **128**, 348 (1948).

schwachem Sieden, kühlt, verdünnt auf 100 ml und mißt die durch Phosphorvanadowolframsäure bewirkte Gelbfärbung mit Violettfilter (Ilford Nr. 601). Zur Ausschaltung der durch Cr und Mo bewirkten Störung setzt man diese Metalle bei Aufnahme der Eichkurve zu. Für die Bestimmung des Molybdäns gibt man zu 20 ml der Probelösung 20 ml Säuregemisch (125 ml konzentrierte Schwefelsäure + 50 ml 72%iger Perchlorsäure, mit Wasser zu 1 l verdünnt), dann 0,5 g NaSCN und 10 ml $SnCl_2$-Lösung (10 g Zinn(II)-chlorid in 5 ml Salzsäure gelöst und auf 100 ml verdünnt), läßt 20 min stehen und mißt die Absorption mit Grünfilter (Ilford Nr. 604).

Bestimmung von Wolfram. Man behandelt 0,5 g Probe mit 20 ml Säuregemisch (300 ml sirupöse Phosphorsäure + 150 ml konzentrierte Schwefelsäure, mit Wasser auf 1 l verdünnt), gibt 0,5 g $NaNO_3$ zu, erhitzt (aber keinesfalls bis zum Rauchen), kühlt wieder, verdünnt auf 100 ml, versetzt mit 10 ml 0,033 n $KMnO_4$-Lösung bis zur Violettfärbung, fügt dann 5 ml 0,5%ige Ammoniumvanadatlösung und 5 ml 15%ige Phosphorsäure zu, verdünnt auf 70—80 ml, kocht 10 min, kühlt, ergänzt mit Wasser auf 100 ml und bestimmt die Absorption mit Violettfilter (Ilford Nr. 601). Zur Aufstellung der Eichkurve benutzt man Lösungen, die außer Wolfram auch Chrom und Molybdän in den Mengen enthalten, wie sie in der Probe vorhanden sind. Das Verfahren eignet sich für Wolframgehalte von 5—22%.

Für die *Chrombestimmung* löst man 0,5 g Probe in 50 ml 20%iger Schwefelsäure, oxydiert mit 5 ml konzentrierter Salpetersäure, erhält bis zur Zersetzung der Carbide im Sieden, verdünnt auf etwa 90 ml, erhitzt wieder zum Sieden, fügt tropfenweise 2,5%ige $KMnO_4$-Lösung bis zur vollständigen Oxydation des Chroms zu samt einigen Tropfen Überschuß, kocht 10—15 min bis zur Zersetzung des Permanganatüberschusses, was man eventuell durch Zugabe einiger mg Mangansulfat beschleunigen kann, kühlt, füllt auf 100 ml auf, filtriert durch ein trockenes Filter und mißt die Absorption mit Violettfilter (Ilford Nr. 601).

Die Bestimmungen von Co, Mo und Cr werden durch die anderen Bestandteile nicht gestört. A. Kurtenacker.

Die photocolorimetrische Analyse nichtrostender Stähle führen K. A. Šisterman und O. A. Jakovleva[1] wie folgt aus:

Bestimmung von Silicium. Man löst 0,1 g Stahl in einem Gemisch von 15 ml 3 n Salzsäure und 5 ml 3 n Salpetersäure, verdünnt mit 20—25 ml Wasser, neutralisiert mit 25%igem Ammoniak bis zur Bildung eines Niederschlages, fügt dann 5 ml 3 n Salpetersäure hinzu, verdünnt bis zur Marke (100 ml), bringt 5 ml Lösung in einen 50 ml-Meßkolben und gibt 17 ml 0,148 n Schwefelsäure, 2 ml 1%ige Hydrazinsulfatlösung und 5 ml 5%ige Ammoniummolybdatlösung dazu. Nach 3 min werden 13 ml 8 n Schwefelsäure zur Zersetzung des Phosphormolybdänkomplexes und nach 1 min 4 ml 0,5%ige Zinn(II)-chloridlösung zur Reduktion der Molybdänkieselsäure zugegeben. 5 min nach Zugabe der Zinn(II)-Lösung photometriert man unter Anwendung eines gelbgrünen Filters gegen eine gleichartig hergestellte Kompensationslösung. Der Siliciumgehalt wird einer Eichkurve entnommen.

Bestimmung von Nickel. 0,25 g Stahl werden im 500 ml-Meßkolben in etwa 40 ml Schwefelsäure (1 + 2) unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure (1 : 3) gelöst. Man kocht bis zur Bildung von Stickoxyden, verdünnt nach dem Abkühlen zur Marke, entnimmt 2 Proben von je 5 ml Lösung und versetzt sie in 200 ml-Meßkolben mit 6 ml Seignettesalzlösung und 10 ml Bromwasser. Zu der zu analysierenden Lösung gibt man 5 ml 1%ige Dimethylglyoximlösung, zur Kontroll-Lösung 5 ml 5%ige Natriumhydroxydlösung, verdünnt beide Lösungen bis zur Marke, mißt nach 5 min

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) 7, 782 (1949) (Russisch).

die Lichtabsorption in beiden Lösungen unter Anwendung eines blaugrünen Lichtfilters und ermittelt den Nickelgehalt graphisch. Die Methode ist anwendbar bei einem Nickelgehalt von 7—15% im Stahl.

Bestimmung von Titan. Man löst 0,5 g Stahl in einem Gemisch von 25 ml Wasser, 13 ml Schwefelsäure (1,84) und 10 ml Phosphorsäure (1 : 4), fügt zum Schluß einige Tropfen Salpetersäure (1 : 3) zu, vertreibt die Stickoxyde durch Erhitzen und verdünnt nach dem Abkühlen auf 100 ml. Man bringt zwei Proben von je 20 ml in 50 ml-Meßkolben, versetzt die eine Probe (Analysenprobe) mit 5—6 Tropfen Wasserstoffperoxyd, verdünnt beide mit Wasser zur Marke und bestimmt die Lichtdurchlässigkeit nach 5 min unter Verwendung eines violetten Lichtfilters.

Bestimmung von Molybdän. 0,3 g Stahl werden in 15 ml heißer Schwefelsäure (1 : 2) unter Zugabe von einigen Tropfen Salpetersäure gelöst. Nach Austreiben der Stickoxyde gibt man 2 ml Ammoniumpersulfatlösung zu, zersetzt den Überschuß durch Kochen, filtriert von der Kieselsäure ab und verdünnt das Filtrat in einem 250 ml-Kolben bis zur Marke. 2 Proben von je 5 ml werden in 100 ml-Meßkolben mit 35 ml Schwefel-Salzsäuregemisch und 30—40 ml Wasser versetzt. Zu der Kontrollprobe gibt man 5 ml Zinn(II)-chloridlösung, zur Analysenprobe 6 ml Kaliumrhodanidlösung und 5 ml Zinn(II)-chloridlösung. Man verdünnt beide Lösungen zur Marke und mißt nach 15 min unter Verwendung eines blaugrünen Filters. Die Methode ist anwendbar für Stähle mit Molybdängehalten bis zu 5%.

A. Trofimow.

Die Anwendung von 70%iger Perchlorsäure. G. Croall[1] gibt eine Übersicht über die verschiedenen vorteilhaften *Anwendungen der Perchlorsäure besonders in der Eisenhütten-Betriebsanalyse.* Alle Carbide bis auf Niobcarbid werden durch $HClO_4$ gelöst. Chrom wird durch rauchende $HClO_4$ zu etwa 99,5% zu Bichromat oxydiert; SiO_2 kann, wenn der SiO_2-Gehalt etwa 25% nicht übersteigt und keine zu hohen Ansprüche an die Genauigkeit gestellt werden, durch einmaliges kurzes Abrauchen mit $HClO_4$ abgeschieden werden.

1. Als Beispiel für die Verwendung der $HClO_4$ als Lösungsmittel sei eine allgemeine Vorschrift angegeben: 0,5 g der feingemahlenen Probe werden mit 3—4 ml Perchlorsäure, 1 ml Salzsäure und 10—12 ml Flußsäure im Platintiegel unter ständigem Umrühren bis zum beginnenden Rauchen von $HClO_4$ erhitzt. Man gibt dann weitere 3—4 ml H_2F_2 und $HClO_4$ hinzu und fährt mit dem mäßigen Abrauchen 5—10 min fort. Nach dem Abkühlen überführt man den Tiegelinhalt in ein Becherglas, erwärmt nach Zusatz von je 5 ml Salz- und Perchlorsäure bis zum Sieden von $HClO_4$ und kocht noch 5 min bei unbedecktem Gefäß, um H_2F_2 zu vertreiben. — 2. Die Abtrennung großer Mengen von Chrom, z. B. aus Lösungen von Chrom-Futtersteinen, läßt sich durchführen: a) durch Verflüchtigung als Chromylchlorid nach Oxydation des Chroms durch Abrauchen mit $HClO_4$[2] und Umsatz mit HCl; b) man oxydiert ebenfalls durch Abrauchen mit $HClO_4$ zu Bichromat, verdünnt mit 100 ml Wasser, versetzt mit 5 g NH_4Cl und 2 g Brom, schüttelt und läßt 5 min stehen. Dann fällt man bei 60° durch Neutralisation mit NH_4OH. — In den resultierenden Lösungen bzw. Filtraten können die anderen Metalle wie üblich bestimmt werden. — 3. Die Chrombestimmung in Stählen mit höchstens 5% Cr läßt sich rasch volumetrisch ausführen: Bei einem Cr-Gehalt bis zu 1% löst man 2 g Probe in 10 ml Salpetersäure und 25 ml Perchlorsäure (von Proben mit mehr als 1% Cr nimmt man

[1] Metallurgia, Manchr. 42, 99 (1950).

[2] Vgl. auch „Chemical Analysis Iron and Steel", Lundell, Hoffman und Bright, S. 298, Ausg. 1931.

1 g), erhitzt bis zum Auftreten von $HClO_4$-Dämpfen und raucht 5 min ab. Man kühlt verdünnt mit 25 ml warmen Wassers und kocht 3 min, um Cl_2 und Chloroxyde zu verjagen, kühlt wieder und verdünnt auf 300 ml. Man versetzt mit einem gemessenen Überschuß von 0,1 n $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$-Lösung und titriert mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung zurück, bis a) bei Abwesenheit von Vanadin ein scharfer beständiger Endpunkt erreicht ist, b) bei Gegenwart von V eine schwache Rosafärbung 1 min bestehen bleibt. — 4. Bei der Abscheidung von SiO_2 können W und Nb Schwierigkeiten machen. Im allgemeinen löst man 5 g Substanz in Salzsäure, oxydiert mit HNO_3 vor und raucht mit 50 ml Perchlorsäure 10 min ab. Man kühlt, löst den Rückstand in 20 ml Salzsäure, verdünnt mit 150 ml Wasser, filtriert und behandelt den SiO_2-Niederschlag weiter wie üblich.

Ferner wird über die Anwendung der Perchlorsäure zur Bestimmung von Nb, Ti, W, K, S, P, Ca, Mn, Mo, Ni berichtet. H. Mesech.

---

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Äthylurethan in Körperflüssigkeiten ist nach A. Beickert[1] unter Verwendung von Widmark-Kölbchen möglich. Das Blut wird in den Becher mit NaOH eingesetzt, dabei wird das Urethan gespalten, der Alkohol destilliert in die in den Kolben befindliche Bichromatlösung und kann dort in bekannter Weise titrimetrisch nach Oxydation bestimmt werden. Vom Plasma, Serum, Urin oder Liquor nimmt man 0,2 ml, von Erythrocytenbrei 0,05—0,1 ml, die mit 0,25—0,3 ml destilliertem Wasser in dem Näpfchen selbst hämolysiert werden. Es sind noch ½—1 μg Urethan titrimetrisch zu erfassen, der mittlere Fehler wird mit $\pm$ 3 mg% angegeben. K. Hinsberg.

Der colorimetrischen Methode zur Bestimmung von Inulin im Plasma und Urin nach A. Higashi und L. Peters[2] liegt die Reaktion von Schiwanoff zugrunde. Man benötigt 37%ige Salzsäure, die 7,5 mg Ferrichlorid im Liter enthält. Man stellt sich ferner einen Inulinstandard her aus Krystallen, die mehrfach umkrystallisiert worden sind. Bewährt hat sich eine 100 mg%ige Inulinlösung in gesättigter wäßriger Benzoesäure. Vom Plasma nimmt man 1 ml und versetzt mit 2 ml Wasser und 12 ml 10%iger Trichloressigsäure-Lösung. Die Probe soll 12 bis 20 mg% Inulin enthalten. Harn wird solange verdünnt, bis sein Gehalt an Inulin zwischen 20 und 40 mg pro 100 ml liegt und er wird dann wie Plasma behandelt. Von der Standardlösung nimmt man 0,5—1,0 ml, die auf 2 ml aufgefüllt werden und wie Plasma behandelt werden. Von den eiweißfreien Extrakten nimmt man 2 ml, gibt 3 ml 0,15%ige Resorcinlösung in Alkohol und unter kurzem Kühlen in Eiswasser 3 ml 37%ige Salzsäure zu. Man kühlt nicht länger als notwendig ist, um eine Überhitzung zu vermeiden. Alsdann hängt man in ein genau temperiertes Wasserbad von 79—79,5°, erwärmt 3 min, kühlt dann auf etwa 20° ab, und mißt im Klett-Summerson-Photometer mit Filter 54. Es ist empfehlenswert, Blut- und Harnproben vor der Inulinbelastung zu entnehmen, da sie immer einen kleinen Leerwert aufweisen, der von Glucose stammt. Ist der Glucosegehalt sehr groß, so wird er gesondert bestimmt und in Rechnung gesetzt. Bei Harnproben ist dies nicht immer notwendig. Die Ablesung erfolgt nach einer Eichkurve. Nach Zusatzversuchen zu Urin und Plasma werden fast 100% der zugesetzten Mengen mit einem Fehler von $\pm$ 1,4% wiedergefunden. Bei einem Vergleich der Clearancemethode

[1] Arch. exper. Path. u. Pharmakol. **210**, 479 (1950).

[2] J. Labor. u. clin. Med. **35**, 475 (1950).

mit Inulin und mit Kreatinin ergibt sich eine sehr befriedigende Übereinstimmung. Bei dem Versuch, das Eiweißfällungsmittel Cadmiumhydroxyd zu verwenden, zeigte sich, daß dies nicht günstig ist. Die Temperatur muß sehr genau eingehalten werden, um zuverlässige Resultate zu bekommen. K. Hinsberg.

Zur chromatographischen Bestimmung von Isoleucin werden von K. Löhr[1]. eine Reihe von Adsorbentien und Entwicklungsgemischen ausprobiert. Es ist bekannt, daß die bei der Reaktion der Aminosäuren mit Ninhydrin entstehenden um ein C-Atom ärmeren Aldehyde von Methionin, Phenylalanin, Alanin, Aminobuttersäure, Leucin, Norleucin, Isoleucin, Valin und Norvalin wasserdampfflüchtig sind; diese werden in einer salzsauren Lösung mit 2-4-Dinitrophenylhydrazin quantitativ in die entsprechenden Hydrazone übergeführt und in einer Tetrachlorkohlenstoff-Petroläther-phase chromatographisch an einer Säule aus wasserfreiem Zinkcarbonat abgetrennt. Es hat sich ergeben, daß sowohl käufliches Zinkcarbonat als auch ein von dem Verfasser hergestelltes Präparat sich als ungeeignet erwiesen und nur unvollkommene Trennungen ergaben. Bei Versuchen, bessere Adsorbentien zu finden, wurde festgestellt, daß an Aluminiumoxyd durch Entwickeln mit einem Gemisch von 5 Vol/% Methylacetat in Petroläther eine quantitative Abtrennung des Hydrazons aus Isoleucin sich erreichen ließ. Die Destillation der Aldehyde erfolgt nach der von Virtanen und Mitarbeitern[2] angegebenen Methode. Die chromatographische Trennung wurde folgendermaßen vorgenommen: In ein Glasrohr von etwa 40 cm Länge und lichter Weite von etwa 1,5 cm wird getrocknetes Aluminiumoxyd etwa 25—30 cm hoch eingefüllt. Vor dem Aufgießen der Hydrazonlösung befeuchtet man die obere Schicht der Säule mit einem in Tetrachlorkohlenstoff getränkten Wattebausch, der gleich wieder zu entfernen ist. Dann läßt man vorsichtig die Hydrazonlösung an der Glaswand herablaufen, damit die Oberfläche der Säule nicht aufgerührt wird. Man läßt ohne Druck oder Saugen die Lösung durch die Säule laufen, wobei die Hydrazone als gelbbrauner Ring oben an der Säule adsorbiert werden. Ist die Tetralösung durch die Säule gelaufen, wird mit einer Mischung von 5 Vol/% Methylacetat in Petroläther entwickelt, wobei sich bald drei verschieden breite Zonen bilden. Die unterste, immer schwächste Zone, entspricht dem Isoleucin. Wenn sich diese von der nächsthöheren Zone 1—2 cm getrennt hat, kann das man Entwickeln abbrechen und, falls ein Ausstoßen der ganzen Säule aus dem Rohr nicht gelingt, den oberen und eventuell auch den unbesetzten unteren Teil der Säule mit einem langen Stab vorsichtig abtragen, bis auf einen etwa 7 cm langen Rest, der die Isoleucinzone und noch benachbartes Absorptionsmittel enthalten muß. Diesen Rest stößt man ganz vorsichtig aus dem Rohr und isoliert mit einem Messer die Isoleucinzone vollständig. Diese wird sodann in einem Gefäß etwa 1 cm mit Chloroform überschichtet und nach kräftigem Schütteln über Nacht stehengelassen; das Hydrazon wird aus dem Al_2O_3 eluiert, das Eluat abgesaugt und das Filtrat auf 25,0 ml eingedampft. Die Konzentration des Farbstoffs wird im Stufenphotometer mit Filter S 43 gemessen. Man findet mg Isoleucin = 1,164 e (e ist abgelesene Extinktion auf Schichtdicke 10 mm bezogen). Die Fehlergrenze betrug in Aminosäuregemischen — 6%. E. Baertich.

Eine colorimetrische Methode für Bestimmungen von Sulfhydrilgruppen im Gewebebrei durch 1-(4-Chlormercuriphenylazo)- Naphthol-2 wird von P. Flesch und E. Kun[3] mitgeteilt. Das zuerst von H. S. Bennett und D. A. Yphantis[4] beschriebene Reagens bildet mit -SH-haltigen Stoffen rote unlösliche Niederschläge,

[1] Biochem. Z. **320**, 115 (1950).

[2] Virtanen, A. J., T. Laine und T. Toivonen: Z. physiol. Chem. **266**, 193 (1940).

[3] Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. **74**, 249 (1950).

[4] J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3522 (1948).

die direkt proportional den Sulfhydrilverbindungen sind. Man kann die Niederschläge nach dem Abzentrifugieren auswaschen, in Salzsäure lösen und colorimetrieren. Einfacher ist es, das Reagens in Amylacetat zu lösen und den Überschuß an Reagens zu bestimmen. *Reagens:* 3 mg des Farbstoffes werden in 100 ml Amylacetat gelöst. Man muß längere Zeit rühren, soll aber Erhitzen vermeiden. Nach dem Filtrieren ist das Reagens lange Zeit brauchbar. Der Glutathionstandard enthält 10—100 mg%. Die Gewebe werden unter guter Kühlung mit Glas zerrieben und auf 5% verdünnt; davon entnimmt man 0,1—0,2 ml entsprechend 5—10 mg Gewebe, gibt sie zu 5 ml Farbstoffreagens, die sich in einem mit Glasstopfen versehenen Zentrifugenglas befinden. Man schüttelt die Mischung 20 min mechanisch mit 250 Exkursionen pro min, zentrifugiert und mischt 4 ml des klaren Amylacetats mit 2 ml konz. Salzsäure. Die Farbe entwickelt sich sofort und wird gegen einen Leerwert gemessen. Die Eichkurve wird mit der Glutathionkurve in entsprechender Weise angelegt. Im Vergleich mit der Ferricyanidmethode von M. L. Anson[1] ergeben sich für Leber von Kaninchen, Ratten und Mäusen praktisch dieselben Werte. Bei Niere, Herz und Gehirn wird nach der neuen Methode erheblich mehr gefunden, was die Autoren auf unterschiedliche Einwirkung auf die Eiweißkörper zurückführen. Bei Extraktionen des Gewebes mit physiologischer Kochsalzlösung oder Zuckerlösung findet man am wenigsten Sulfhydrilgruppen, etwas mehr bei Extraktionen mit dest. Wasser, noch mehr mit 10%iger Harnstoff-Lösung und bei weitem am meisten mit 10%igem Duponol PC (Natriumlaurylsulfat).

K. Hinsberg.

Eine einfache Methode zur Bestimmung von μg-Mengen von Cyaniden in Körpergeweben usw. gibt E. Beerstecher jr.[2] an. Man unterwirft das angesäuerte Muster, soweit man nicht von einer klaren wäßrigen Lösung ausgehen kann, der Wasserdampfdestillation und fängt die Blausäure in alkalischer Vorlage auf. Man überträgt 5 ml der Lösung in ein Colorimeterröhrchen, versetzt mit 0,5 ml einer 10%igen Kaliumjodidlösung sowie 1,0 ml konz. Ammoniak und rührt gut um. Aus einer Mikrobürette, wozu eine 0,200 ml Meßpipette mit Feinunterteilung dient, die mit einer Injektionsspritze betätigt wird, läßt man 0,001 m Silbernitratlösung in 0,01 ml-Anteilen zutropfen und mißt die entstehende Trübung. Die Titration ist beendet, wenn sich aus den Colorimeter-Ablesungen ein plötzliches Ansteigen der Trübung ergibt. Blindwerte sind abzuziehen. H. Zellner.

[1] J. Gen. Physiol. **24**, 399 (1941).
[2] Analyst (Lond.) **75**, 280 (1950).